

THEMA: ELEKTRON-DOTIERTE KUPRATE UND RHENATE

DISSERTATION VON

DIPL. PHYS. ANDREAS WINKLER AUS RHEINFELDEN (BADEN)

FACHBEREICH: MATERIAL- UND GEOWISSENSCHAFTEN DER
TECHNISCHEN UNIVERSITÄT DARMSTADT (D17)

Tag der Einreichung: 29. Oktober 2008

Tag der Disputation: 16. Dezember 2008

Referent: Prof. Dr. L. Alff

Koreferent: Prof. Dr. W. Donner

Prüfer: Prof. Dr. B. Albert, Prof. Dr. W. Ensinger

Darmstadt 2008

„SATZ XI: SEI χ EINE BELIEBIGE REKURSIVE WIDERSPRUCHSFREIE KLASSE VON *Formeln*, DANN GILT: DIE *Satzformel*, WELCHE BESAGT, DASS χ WIDERSPRUCHSFREI IST, IST NICHT χ -*beweisbar*; INSBESONDERE IST DIE WIDERSPRUCHSFREIHEIT VON P IN P UNBEWEISBAR, VORAUSGESETZT, DASS P WIDERSPRUCHSFREI IST (IM ENTGEGENGESetzten FALL IST NATÜRLICH JEDE AUSSAGE BEWEISBAR).“

Kurt Gödel [35]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Hintergrund und Theorie	3
2.1	Grundbegriffe der Quantenmechanik	3
2.1.1	Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung	3
2.1.2	Gesamtdrehimpuls	4
2.1.3	Resonanzen	5
2.1.4	Quantenmechanik zeitabhängiger Störungstheorie	6
2.1.5	Zweite Quantisierung	10
2.1.6	Anwendungen: Vielteilchen-Modellsysteme	15
2.2	Supraleitung	20
2.2.1	Die London-Gleichungen	21
2.2.2	Ginzburg-Landau-Theorie der Supraleitung	22
2.2.3	BCS-Theorie der Supraleitung	25
2.3	Kupratsupraleiter	28
2.3.1	Mott-Isolator	29
2.3.2	Hochtemperatur-Supraleitung	30
2.3.3	214-HTSL	33
2.4	Magnetismus	37
2.4.1	Diamagnetismus	38
2.4.2	Paramagnetismus	39
2.5	Magnetismus in Doppelperowskiten	41
3	Experimentelle Techniken	47
3.1	Molekularstrahlepitaxie	47
3.1.1	Aufbau des verwendeten MBE Systems	47
3.1.2	Wachstumsprozess	49
3.1.3	Bedeutung des Substrats	54
3.2	Spezifischer elektrischer Widerstand	55
3.3	Magnetisierungsmessungen	57
3.4	XAFS	58
3.4.1	Beamline ID12 an der ESRF, Grenoble	59
3.4.2	Absorption von Röntgenstrahlung in Materie	60
3.4.3	XANES	61
3.4.4	EXAFS	63
3.4.5	XMCD	67
3.5	XRD	73
3.5.1	Beugungsbedingung	73

3.5.2	2 Θ - Θ -scans	75
3.5.3	Nelson-Riley-Methode	76
3.5.4	Rietvelt-Verfeinerung	77
3.5.5	Reflektivität	78
3.6	μ SR	80
3.7	Bulk-HTSL-Synthese	84
3.7.1	Synthesebedingungen	85
3.7.2	Fehlerbetrachtung	87
4	Kuprate	88
4.1	XRD	91
4.2	Spezifischer elektrischer Widerstand	95
4.3	Oberfläche	101
4.4	EXAFS	103
4.5	XANES	108
4.6	Magnetisierungsmessungen	110
4.7	μ SR	117
4.8	Bulk Kuprate	122
4.8.1	Charakterisierung: XRD und Magnetisierung	122
4.9	Fazit & Ausblick	126
5	Doppelperowskite	128
5.1	Herstellung	129
5.2	Proben und durchgeführte Messungen	130
5.3	XANES	131
5.4	XMCD	132
5.4.1	Ba ₂ FeReO ₆ , Sr ₂ FeReO ₆ , Ca ₂ FeReO ₆	133
5.4.2	Sr ₂ CrOsO ₆ , Sr ₂ ScReO ₆ , Sr ₂ CoTaO ₆ , Sr ₂ CoIrO ₆	144
5.5	Magnetisierungsmessungen	148
5.6	Fazit & Ausblick	151
6	Danksagung	154

Abbildungsverzeichnis

2.1	Resonanzen (schematisch)	6
2.2	Supraleitungsübergang von Blei	20
2.3	Diamagnetisches Verhalten eines Supraleiters (schematisch)	22
2.4	Fermikugel eines BCS-Supraleiters (schematisch) in 2D	26
2.5	3d-Orbitale (räumliche Anordnung)	29
2.6	Phasendiagramm von HTSL (schematisch)	31
2.7	T-Struktur und T'-Struktur im Vergleich (schematisch)	33
2.8	Bandstruktur von La_2CuO_4 (berechnet)	34
2.9	Einheitszelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ (schematisch)	35
2.10	$\chi(T)$ für Paramagnetismus, Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus (schematisch)	39
2.11	Einheitszelle einer Doppelperowskitstruktur $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ (schematisch)	42
2.12	Energieschema der 3d-Bänder von SFMO	43
2.13	Stabilisierung von Ferrimagnetismus in A_2FeMoO_6	44
3.1	MBE-Anlage schematisch	48
3.2	MBE-Ablauf (schematisch)	49
3.3	Soll-Temperatur $T_{\text{growth, pyro}}(x)$	51
3.4	MBE-Probenhalter mit Substraten	53
3.5	$\rho(T)$ -Messkopf schematisch	56
3.6	MPMS-Pickup Spulen und Probenhalterung (schematisch)	57
3.7	EXAFS-Detektoreinheit	59
3.8	XANES der Fe_K -Kante von $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$	61
3.9	XANES der Cu_K -Kante von Pr_2CuO_4	62
3.10	EXAFS-Daten, quantitative Auswertung	64
3.11	Energieniveaus und Absorptionskanten von Cu	67
3.12	XMCD_i^- der Ir_{L_3} -Kante von $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$	69
3.13	XMCD^- , XMCD^+ , XMCD der Ir_{L_3} -Kante von $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$	70
3.14	XANES_n , XANES_{nn} , $\arctan(E-E_0)$ und die Differenz an der Re_{L_2} -Kante von $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$	71
3.15	normiertes XANES- und XMCD-Spektrum der $\text{Ir}_{L_{2,3}}$ -Kanten in $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$	72
3.16	Röntgendiffraktogramm: E205-477B	74
3.17	Nelson-Riley-Methode: Extrapolation	77
3.18	Reflektivitätsmessung: Probengeometrie	78
3.19	Röntgenreflektivität: E205-473T	79
3.20	Myon-Spin-Rotation: Funktionsweise	81
3.21	Rohröfen zur Synthese von HTSL (schematisch)	86
3.22	Bulk-LYCO (KW07) nach Entnahme aus dem Ofen	87

4.1	LYCO: XRD-Intensität(x), c-Achse(x), XRD-Intensität(c-Achse)	90
4.2	LCCO: XRD-Intensität(x), c-Achse(x), XRD-Intensität(c-Achse)	92
4.3	c-Achsen Abhängigkeit: ECCO, PCCO und SCCO	93
4.4	Rietvelt-Verfeinerung: LCCO (E205475A)	94
4.5	$\rho(T)$: E205-374c	96
4.6	$\rho(x)$, $T_c(c)$ und $T_c((006)$ -Intensität): alle LCCO-Proben	97
4.7	T_c (c-Achse): alle LYCO Proben	98
4.8	Beziehung zwischen Dotierung x, XRD-Intensität und T_c in drei Dimensionen .	99
4.9	$\rho(T, t = 0)$ und $\rho(T, t \approx 2.5 \text{ a})$	100
4.10	Oberflächen: E205-342, -473, -475 und -492 (alle LCCO) unter dem Lichtmikroskop	102
4.11	Oberfläche: E205-475 (LCCO) unter AFM	103
4.12	EXAFS Daten der Cu_K -Kante: Pr_2CuO_4 (T'), La_2CuO_4 (T), LaYCuO_4 (T') .	105
4.13	XANES der Cu_K -Kante: Pr_2CuO_4 (T'), La_2CuO_4 (T), LaYCuO_4 (T')	109
4.14	Magnetisierungsmessung: $M(H, T)$ von LCCO (E205-475T)	111
4.15	Magnetisches Moment: $m(H)$ (Proben: E205-347, E205-475T) und $m(T)$ (Probe E205-496)	114
4.16	Magnetisches Moment von SrTiO_3 in Abhängigkeit von der Temperatur bei $H = 5000 \text{ Oe}$	115
4.17	Magnetisches Moment von SrTiO_3 in Abhängigkeit vom externen Magnetfeld bei $T = 50 \text{ K}$	116
4.18	RBS, ERDA und RBS-Channeling an LCCO (E205-492)	117
4.19	μSR an LCCO	119
4.20	Berechnete (Pulver-) Röntgendiffraktogramme (T-LCO, T-LCCO, T'-NCO, T'- NCCO)	122
4.21	Magnetisches Moment von LCCO (T) (KW02) in Abhängigkeit von T und H .	124
4.22	Röntgendiffraktogramme für LCCO (T), LYCO (T), NCO (T'), LBCO (123) .	125
5.1	XANES der Fe_K -Kante von $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$, $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$, $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$	131
5.2	XANES und XMCD-Signal ($\text{Ba}_{\text{L}_{2,3}}$ -Kanten) von $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$	132
5.3	XANES und XMCD-Signal ($\text{Re}_{\text{L}_{2,3}}$ -Kanten) von $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$	133
5.4	XANES und XMCD-Signal ($\text{Re}_{\text{L}_{2,3}}$ -Kanten) von $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$	134
5.5	XANES und XMCD-Signal ($\text{Re}_{\text{L}_{2,3}}$ -Kanten) von $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$	135
5.6	XMCD-Signal (Ca_K -Kante) von $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$	136
5.7	XMCD-Signal (Fe_K -Kante) von $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$	137
5.8	XMCD-Signal (Fe_K -Kante) von $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$	138
5.9	XMCD-Signal (Fe_K -Kante) von $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$	139
5.10	Magnetfeldabhängigkeit des XMCD-Signals von $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ (Re_{L_2} -Kante, $T =$ 10 K)	140
5.11	Hysterese des XMCD-Signals (Re_{L_2} -Kante) von $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$	141
5.12	Hysterese des XMCD-Signals (Re_{L_2} -Kante) von $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$	142
5.13	XANES und XMCD-Signal ($\text{Os}_{\text{L}_{2,3}}$ -Kanten) von $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$	144
5.14	Hysterese des XMCD-Signals (Os_{L_2} -Kante) von $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$	145
5.15	XANES und XMCD-Signal ($\text{Re}_{\text{L}_{2,3}}$ -Kanten) von $\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$ (10 K)	146
5.16	XANES und XMCD-Signal ($\text{Re}_{\text{L}_{2,3}}$ -Kanten) von $\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$ (80 K)	147
5.17	XANES und XMCD-Signal ($\text{Ta}_{\text{L}_{2,3}}$ -Kanten) von $\text{Sr}_2\text{CoTaO}_6$	148
5.18	XANES und XMCD-Signal ($\text{Ir}_{\text{L}_{2,3}}$ -Kanten) von $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$	149
5.19	XMCD-Signale (Ir_{L_3} -Kante) von $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ ($T = 100 \text{ K}$), iterierte Messungen .	150

5.20	$M(T)$ und $\chi^{-1}(T)$ von $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$	151
5.21	Hysterese von $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ ($T = 5 \text{ K}$, $T = 280 \text{ K}$)	152

Tabellenverzeichnis

2.1	Unterschied zwischen T- und T'-Struktur	37
2.2	YBCO Einheitszelle	37
3.1	$2p_{1/2} \rightarrow 3d_{3/2}$ und $2p_{3/2} \rightarrow 3d_{3/2,5/2}$ Übergangswahrscheinlichkeiten	68
3.2	Nelson-Riley-Methode	76
3.3	Fermionen	80
3.4	Bosonen	83
3.5	bulk Kuprate, Stöchiometrien	84
4.1	Dicken und Abscheidungsraten der Proben E205-342, E205-473, E205-475 und E205-492	101
4.2	Atomabstände in der T- bzw. T'-Struktur	103
4.3	Per μ SR untersuchte Proben	112
4.4	Unterschied der Gitterparameter zwischen T- und T'-Struktur und zwischen dotierten und undotierten 214-Kupraten	123
5.1	Ergebnisse der XMCD-Messungen an Doppelperowskiten an der ESRF, Grenoble	130
5.2	Curie-Temperatur und Toleranzfaktor von $A_2\text{FeReO}_6$ (A=Ba, Sr, Ca)	133
5.3	μ_S und μ_L von Re in $A_2\text{FeReO}_6$	143

1 Einleitung

(Hochtemperatur-) Supraleitung und Magnetismus sind Phänomene, die bis heute im Detail noch nicht verstanden sind. Trotzdem haben sie schon lange in vielen Gebieten technische Anwendungen gefunden, wie beispielsweise eine Vielzahl von Patentanmeldungen und verliehenen Nobelpreisen beweist. Während Supraleiter noch immer ein wenig ein Nischendasein führen, finden sich zum Beispiel in allen gängigen Computerfestplatten magnetische Sensoren, die auf dem Riesenmagnetowiderstand (GMR)-Effekt beruhen. Für zukünftige (Spintronik) Anwendungen, in denen nicht nur die elektrische Ladung von Elektronen, sondern auch deren Spin eine wichtige Rolle spielen, sind Materialien mit halbmimetallischen Eigenschaften bedeutend.

In der vorliegenden Arbeit werden elektron-dotierte Kuprate und Rhenate hinsichtlich ihrer supraleitenden bzw. magnetischen Eigenschaften untersucht. Beide Materialklassen haben gemein, dass sie von der Perowskitstruktur abgeleitet sind, dass sie aus Metalloxiden (Keramiken) bestehen und nominell elektron-dotiert sind.

Nach einer Einleitung in die Theorie der Vielteilchensysteme, der Supraleitung und speziell der Hochtemperatur-Supraleitung in Kupratsupraleitern, des Magnetismus und speziell des Magnetismus in Doppelperowskiten im **2. Kapitel** folgt eine Übersicht über die angewandten Methoden zur Herstellung und Charakterisierung der verwendeten Proben im **3. Kapitel**. Dazu zählen in erster Linie Molekularstrahlepitaxie zur Synthese dünner, supraleitender Schichten, Messungen des spezifischen Widerstands dieser Schichten und der Magnetisierung, Röntgenabsorptions- und Röntgen Strukturbestimmungsmessungen und Myon-Spin-Rotationsmessungen (μ SR).

Kapitel **Kapitel 4** fasst die Ergebnisse der Messungen an den Kupraten zusammen. Präziser gesagt wurden im Rahmen dieser Arbeit mittels Molekularstrahlepitaxie $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (elektron-dotiert) und $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{CuO}_4$ (nominell undotiert) als dünne Schichten auf einkristallinen Träger substraten epitaktisch aufgewachsen und standardmäßig deren temperaturabhängiger spezifischer Widerstand sowie die Länge der c -Achse ihrer Einheitszelle gemessen. Teilweise wurde die temperatur- oder magnetfeldabhängige Magnetisierung der dünnen Schichten bestimmt. Zusätzlich wurden am Paul-Scherrer-Institut in Villigen (CH) Myonen-Spin-Rotations Messungen durchgeführt, um das magnetische Verhalten tiefen aufgelöst zu untersuchen. Röntgenab-

sorptions Messungen, durchgeführt an der ESRF in Grenoble (F), runden das Bild dieser „214“-Supraleiter ab. Diese Hochtemperatursupraleiter sind zu systematischen Untersuchungen besonders geeignet, da sie einen relative einfachen Kristallaufbau haben. Gleichzeitig sind sie chemisch verwandt mit lochdotierten 214 Hochtemperatursupraleitern wie z.B. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.

In Kapitel **Kapitel 5** werden die Ergebnisse der Messungen an Doppelperowskite gezeigt. Röntgenabsorptions Messungen (primär XMCD; als Nebenprodukt XANES und EXAFS) wurden auch an diversen magnetischen Doppelperowskiten, insbesondere an den Rhenaten A_2FeReO_6 (A=Ba, Sr, Ca) durchgeführt. Diese Rhenate stellen insofern eine Besonderheit unter den halbmagnetischen Doppelperowskiten dar, wie allgemein beobachtete Beziehungen zwischen der Curie-Temperatur und dem Toleranzfaktor und zwischen der Curie-Temperatur und dem lokal am nichtmagnetischen Atom induzierten Spinmoment von $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ nicht eingehalten werden.

2 Hintergrund und Theorie

Supraleitung und Magnetismus sind quantenmechanische Effekte. Will man sich qualitativ oder quantitativ damit auseinander setzen, so führt kein Weg an Quantenmechanik und Elektrodynamik vorbei. Deren Grundlagen sowie der Verweis auf die konkrete Anwendung in späteren Kapiteln sollen hier kurz genannt werden. Insbesondere das Konzept der zweiten Quantisierung eröffnet einen intuitiveren Zugang zur Behandlung von quantenmechanischen Vielteilchensystemen.

Anschließend folgen weitere Einführungen:

- Abschnitt 2.2 umreißt die Supraleitung mit ihren wichtigsten Phänomenen.
- Abschnitt 2.3 beschreibt Kupratsupraleiter, insbesondere 214 Hochtemperatursupraleiter.
- Abschnitt 2.4 beschreibt die wichtigsten Phänomene bezüglich Magnetismus.
- Abschnitt 2.5 wiederum führt in die Theorie des Magnetismus in Doppelperowskiten ein.

2.1 Grundbegriffe der Quantenmechanik

Eine übersichtliche Einführung in die Quantenmechanik ist in [122] zu finden. Eine Einleitung in die Quantenmechanik von Vielteilchensystemen in [123] oder [97]

2.1.1 Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung

Die *Schrödingergleichung* (S.G.) für freie Teilchen lautet:

$$i\hbar\partial_t\psi(\mathbf{x},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{x},t) \quad (2.1)$$

Sie ist eine Differenzialgleichung erster Ordnung in der Zeit und zweiter Ordnung im Raum einer komplexwertigen Größe $\psi(\mathbf{x},t)$, der *Wellenfunktion*. Ihre Bedeutung liegt darin, dass

ihr Betragsquadrat $|\psi(\mathbf{x}, t)|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte darstellt, das Teilchen in einem Volumen dV um den Ort \mathbf{x} zur Zeit t anzutreffen. Lösung der Schrödingergleichung sind ebene Wellen:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = C \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left(\mathbf{p} \mathbf{x} - \frac{p^2}{2m} t \right) \right\}. \quad (2.2)$$

Die Schrödingergleichung eines Teilchens im Potenzial $V(\mathbf{x})$ lautet:

$$i\hbar \partial_t \psi(\mathbf{x}, t) = \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right)}_{\text{Hamiltonoperator } H} \psi(\mathbf{x}, t) \quad (2.3)$$

Der Hamiltonoperator repräsentiert die Energie des Systems. Die Lösung der S.G. (*lokalisierte Zustände*) lässt sich formal aus einer Überlagerung ebener Wellen aufbauen:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \int \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \varphi(\mathbf{p}) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left(\mathbf{p} \mathbf{x} - \frac{p^2}{2m} t \right) \right\} d^3 p. \quad (2.4)$$

Sie ist nur für einfache Fälle von V analytisch lösbar. Die Schrödingergleichung eines N-Teilchen-Systems im Potenzial $V(\mathbf{x}_i)$ lautet:

$$i\hbar \partial_t \psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t) = \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \dots - \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 + V(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \right) \right] \psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t). \quad (2.5)$$

Deren Lösung kann beliebig komplex werden. In Abschnitt 2.1.5 wird ein Formalismus angegeben, mit solchen Problemen eleganter umzugehen.

2.1.2 Gesamtdrehimpuls

Das Lösen der Schrödingergleichung führt auf einen Satz von *Quantenzahlen*. Diese geben die bestmögliche Beschreibung eines quantenmechanischen Systems an und können in einigen wichtigen Fällen nur diskrete Werte annehmen, sie sind *quantisiert*. Solche Zahlen sind u.a. die Energie E , der Impuls p , der Bahndrehimpuls l und eine weitere ohne klassisches Analogon: der Spin s , der sich aus der relativistischen Rechnung (Dirac-Gleichung) ergibt. Oft existiert eine Wechselwirkung (WW) zwischen Bahndrehimpuls und Spin; sie koppeln zu einem Gesamtdrehimpuls J . Das bewirkt eine Änderung des Hamiltonoperators durch die *Spin-Bahn-Wechselwirkung* um $H_2 = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$. Die sich ebenfalls aus der relativistischen Rechnung ergebende Größe der Kopplungskonstante steigt mit der vierten Potenz und fällt mit den dritten Potenzen der Haupt- und der Bahndrehimpulsquantenzahl. D.h. insbesondere bei schweren Elementen - wie z. B. bei in dieser Arbeit untersuchtem Rhenium - fällt die Spin-Bahn-Wechselwirkung deutlich ins Gewicht.

Die Kopplung¹ kann auf zwei unterschiedliche Arten geschehen und folgende Effekte sind die Folge:

- L-S-Kopplung = Russel-Saunders-Kopplung
 - Wenn die WW zwischen e⁻-Spin und ext. Magnetfeld klein ist gegenüber H_1
 - $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{L}_i + \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i$
 - Feinstrukturaufspaltung: $^{2S+1}L_J$ mit $J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S$
- J-J-Kopplung
 - Wenn die WW zwischen e⁻-Spin und ext. Magnetfeld groß ist gegenüber H_1
 - $\mathbf{J} = \sum_{i=1}^N \mathbf{L}_i + \mathbf{S}_i$
 - H_1 hebt Entartung zwischen unterschiedlichen $m_j = -1, -j + 1, \dots, j$ auf.
- Feinstrukturaufspaltung aufgrund von Spin-Bahn-WW $\propto Z^4$.

Es ergeben sich folgende *Auswahlregeln* für elektrische Dipolstrahlung bei einer Wechselwirkung mit einem äußeren Feld:

- für das strahlende Elektron: $\Delta l = \pm 1$
- für das ganze Atom:
 - $\Delta 0 = 0$
 - $\Delta l = 0, \pm 1$
 - $\Delta j = 0, \pm 1$ aber nicht: $j = 0 \rightarrow j = 0$
 - $\Delta m_j = 0, \pm 1$ aber nicht: $m_j = 0 \rightarrow m_j = 0$, wenn $j = 0$

2.1.3 Resonanzen

Ein Teilchen treffe auf einen eindimensionalen Potenzialtopf:

$$V(x) = -V_0 \Theta(a - |x|) \quad (2.6)$$

$$\zeta = \frac{a\sqrt{2mV_0}}{\hbar}, \quad (2.7)$$

m sei die Teilchenmasse, ζ ist ein Maß für die Bindungsstärke des Potenzialtopfs. Das Teilchen habe außerhalb des Topfs die Energie E und den Impuls $p = \hbar k = \sqrt{2mE}$. Dann ist die Lösung der S.G. im Innern des Topf oszillierend mit $\kappa = iq = i\frac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{\hbar}$. Der *Transmissionskoeffizient* (also die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen den Potenzialtopf ohne Reflexion verlässt)

¹siehe dazu z. B. [58]

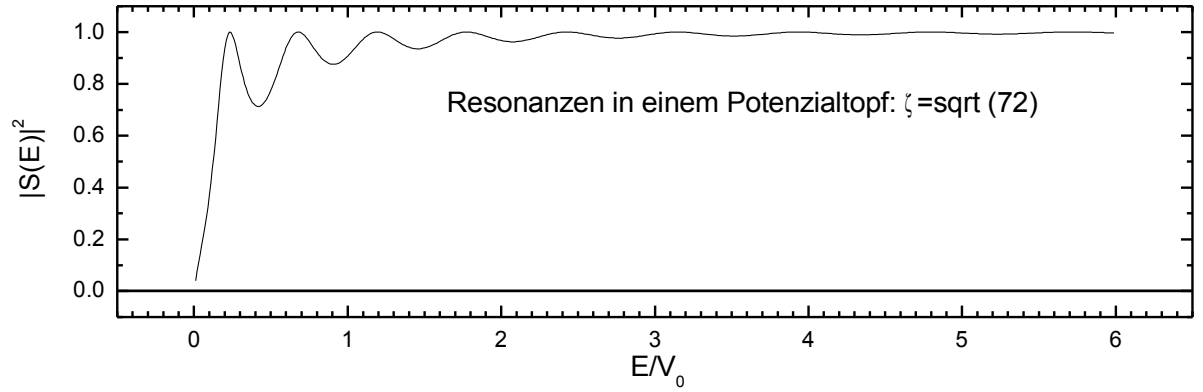


Abbildung 2.1: Berechnung des Transmissionskoeffizienten $|S(E)|^2$ für eine Materiewelle, die auf ein kastenförmigen Potenzialgraben trifft.

beträgt:

$$|S(E)|^2 = \frac{1}{1 + \frac{\sin^2(2qa)}{\frac{4E}{V_0} \left(1 + \frac{E}{V_0}\right)}}. \quad (2.8)$$

Die Maxima des Transmissionskoeffizienten $|S(E)|^2$ nennt man Resonanzen². Abb. 2.1 zeigt solche beispielsweise für den Wert $\zeta = \sqrt{72}$.

2.1.4 Quantenmechanik zeitabhängiger Störungstheorie

Allgemeines

Sei das betrachtete System bis zu einem Zeitpunkt t_0 im bekannten Zustand $|\psi^0, t\rangle$ des zeitunabhängigen Hamiltonoperators H_0 . Ab dem Zeitpunkt t_0 komme ein weiterer, zeitabhängiger Term $V(t)$ als Störung zu H_0 dazu. Der Störterm $V(t)$ sei klein gegenüber H_0 . Nun befinde sich das System im Zustand $|\psi, t\rangle$:

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t|\psi^0, t\rangle &= H_0|\psi^0, t\rangle & \text{für } t \leq t_0 \\ i\hbar\partial_t|\psi, t\rangle &= [H_0 + V(t)]|\psi, t\rangle & \text{für } t \geq t_0 \\ |\psi, t\rangle &= |\psi^0, t\rangle & \text{für } t \leq t_0. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Dann bietet es sich an, zur *Wechselwirkungsdarstellung* überzugehen, um den Teil der Zeitentwicklung, der durch H_0 bewirkt wird, abzuseparieren, um die gestörten Zustände zu

²entsprechend ergibt sich die Reflexionswahrscheinlichkeit zu $1 - |S(E)|^2$.

erhalten:

$$|\psi, t\rangle_I = e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} |\psi, t\rangle \quad (2.10)$$

Die Schrödingergleichung für Gleichung (2.10) ergibt sich zu:

$$i\hbar \partial_t |\psi, t\rangle_I = V_I(t) |\psi, t\rangle_I \quad (2.11)$$

mit dem Störoperator in der Wechelsirkungsdarstellung:

$$V_I(t) = e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} V(t) e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}}. \quad (2.12)$$

'Gelöst' wird die S.G. (2.11) formal durch Integration:

$$|\psi, t\rangle_I = |\psi, t_0\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') |\psi, t'\rangle_I. \quad (2.13)$$

Iteratives Einsetzen der Integralgleichung (2.13) in $|\psi, t'\rangle_I$ aus Gleichung (2.13) ergibt die folgende Reihenentwicklung:

$$|\psi, t\rangle_I = |\psi, t_0\rangle_I + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') |\psi, t_0\rangle_I + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' V_I(t') V_I(t'') |\psi, t_0\rangle_I + \dots \quad (2.14)$$

Übergänge 1. Ordnung

Gleichung 2.14 gibt zwar formal korrekt die Lösung des obigen Problems an, ist aber für praktische Anwendung wenig nützlich. Oft genügt es, nach der 1. Ordnung abzuberechnen. Sei das System anfangs im Eigenzustand:

$$|m, t\rangle = e^{\frac{-iE_m t}{\hbar}} |m\rangle \quad (2.15)$$

von H_0 . Dann ergibt sich der gestörte Zustand nach der Zeit t in 1. Ordnung zu:

$$|\psi, t\rangle_I = |m\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') |m\rangle. \quad (2.16)$$

Die Frage ist, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, dass das System nach der Zeit t im Zustand

$$|n, t\rangle = e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} |n\rangle \quad (2.17)$$

ist. Die Übergangsamplitude ergibt sich zu:

$$\langle n, t | \psi, t \rangle = \delta_{n,m} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{\frac{i(E_n - E_m)t'}{\hbar}} \langle n | V(t') | m \rangle. \quad (2.18)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist das Betragsquadrat der Übergangsamplitude:

$$P_{m,n}(t) = |\langle n, t | \psi, t \rangle|^2 = \left| \frac{1}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{\frac{i(E_n - E_m)t'}{\hbar}} \langle n | V(t') | m \rangle \right|^2, \quad (2.19)$$

wenn $|n\rangle$ und $|m\rangle$ orthogonal sind.

Fermis Goldene Regel

Betrachtet man einen Übergang in ein kontinuierliches Spektrum und nimmt die Störung an als:

$$V(t) = V \cdot \Theta(t), \quad (2.20)$$

also als eine konstante Störung ab $t_0 = 0$, so ergibt sich die Übergangswahrscheinlichkeit (2.19) für große t zu

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P_{m,n}(t) = t \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_m) |\langle n | V | m \rangle|^2. \quad (2.21)$$

Diese divergiert für $t \rightarrow \infty$. Deshalb macht es Sinn, die Übergangsrate zu betrachten. Die Übergangsrate (Wahrscheinlichkeit für einen Übergang pro Zeiteinheit) ergibt sich aus der Übergangswahrscheinlichkeit zu *Fermis Goldener Regel*:

$$\Gamma_{m,n} = \partial_t P_{m,n}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_m) |\langle n | V | m \rangle|^2. \quad (2.22)$$

Diese Regel findet beispielsweise Anwendung bei der Betrachtung von Röntgenabsorption bei EXAFS-Messungen (vgl Gl. 3.15).

Quantenzahlen

Nach [10] lässt sich der Hamiltonoperator eines N -Elektronen-Atoms folgendermaßen schreiben:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_i} \right) + \sum_{i(<j)=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.23)$$

Diese $3N$ -dimensionale S.G. ist wegen der Coulomb-Energie zwischen den Elektronen nicht separierbar. Die Coulomb-Energie der e^- ist von der Größenordnung der Wechselwirkungsenergie zwischen e^- und Kern. Deshalb ist die Störungstheorie nicht anwendbar.

Eine Vereinfachung diene deshalb als Lösungsansatz: Jedes Elektron bewege sich in einem effektiven Potenzial $V(\mathbf{r})$, verursacht durch Kern und eine *durchschnittliche* Abstoßung der anderen Elektronen.

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i) \right)}_{H_{\text{c.f.}} = \sum_{i=1}^N h_i} + \underbrace{\sum_{i(<j)=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + V(\mathbf{r}_i) \right)}_{H_1} \quad (2.24)$$

- $H_{\text{c.f.}}$ ist der „central field“-Hamiltonoperator.
- H_1 ist eine „kleine“ Störung gegenüber $H_{\text{c.f.}}$. Eine Störungsrechnung ist nun möglich.
- $H_{\text{c.f.}}$ ist die Summe dreidimensionaler Einelektronen S.G. im Zentralpotenzial. Deren Lösung kann in Radial- und Winkelteil analog zum Wasserstoff aufgespalten werden.

$$u_{n,l,m_l}(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \quad (2.25)$$

Die Quantenzahlen können die bekannten Werte annehmen:

$$n = 1, 2, \dots \quad \text{Nomenklatur: K-, L-, M-, ... Schalen} \quad (2.26)$$

$$l = 0, 1, \dots, n-1 \quad \text{Nomenklatur: s-, p-, d-, f-, ... Orbitale} \quad (2.27)$$

$$m_l = -l, -l+1, \dots, +l. \quad (2.28)$$

Der Spin der Elektronen als quantenmechanische Größe ohne klassisches Analogon ergibt sich in der relativistischen Rechnung aus der Dirac-Gleichung und wird dargestellt durch die Spin-Eigenfunktion $\chi_{s=\frac{1}{2}, m_s}$.

Um das Pauliverbot (vgl. Gl. 2.42) zu erfüllen, besteht die Gesamtwellenfunktion der e^- aus antisymmetrischen Zuständen. Das wird durch die Darstellung mit Hilfe der Slater-Determinante (2.40) realisiert. Weitere Ergebnisse der Lösung sind:

- Die Energieeigenwerte von $H_{\text{c.f.}}$ sind nicht entartet in n und l .
- Eine zusätzliche Störung H_1 hebt Entartung in m_l und m_s auf.
- $H_{\text{c.f.}}$ kommutiert mit $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ und mit $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$, dem Gesamtbahndrehimpuls und dem Gesamtspin.

2.1.5 Zweite Quantisierung

In den bisherigen Gleichungen 2.5 und 2.23 sind schon Probleme mit mehr als einem Teilchen aufgetaucht; die Lösung war aufwendig. Deshalb soll im Folgenden ein Formalismus angegeben werden, um mit Mehrteilchensystemen (welche später bei Supraleitung und Magnetismus auftauchen werden (vgl. Kap. 2.2.3)) „bequemer“ umzugehen. Eine Einführung in dieses Thema ist in [123] und in [97] zu finden.

Ein wichtiger Begriff ist der der *identischen Teilchen*. Identische Teilchen zeichnen sich dadurch aus, dass sie nicht unterschieden werden können. Da N Quantenteilchen aufgrund der Unschärferelation ständig ihre Position ändern (können), muss die sie beschreibende Theorie unabhängig davon formuliert sein, welches der vielen Teilchen nun gerade im Mittelpunkt der Betrachtung steht. Mit anderen Worten: Der Hamiltonoperator $H = H(1, 2, \dots, N)$ ist symmetrisch in den Variablen $1, 2, \dots, N$.

Wir schreiben die Wellenfunktion in der Form: $\psi = \psi(1, 2, \dots, N)$. Der *Permutationsoperator* P_{ij} vertauscht Teilchen i mit Teilchen j :

$$P_{ij}\psi(\dots, i, \dots, j, \dots) = \psi(\dots, j, \dots, i, \dots). \quad (2.29)$$

Zweimaliges Vertauschen der gleichen Teilchen stellt wieder die Ausgangssituation dar: $P_{ij}^2 = 1$.

Da identische Teilchen durch jeden physikalischen Prozess gleichartig beeinflusst werden, müssen *alle physikalischen Operatoren symmetrisch* sein. Die Zustände ψ und $P\psi$ sind experimentell ununterscheidbar!

Experimentell zeigt sich, dass es zwei Sorten von Teilchen gibt: *Bosonen* (Zustände sind vollkommen symmetrisch bezüglich Vertauschen gleicher Teilchen) und *Fermionen* (Zustände sind völlig antisymmetrisch bezüglich Vertauschen gleicher Teilchen).

Die symmetrischen (+) und antisymmetrischen (-) Zustände sind definitionsbedingt durch

$$S_{\pm}|i_1, i_2, \dots, i_N\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (\pm 1)^P |i_1, i_2, \dots, i_N\rangle \quad (2.30)$$

gegeben. Dabei wird über alle $P!$ Elemente der Permutationsgruppe summiert. $|i_{\alpha}\rangle$ bedeutet: Teilchen α ist im Zustand i_{α} .

Bosonen

Im vollständig symmetrisierten Gesamtzustand

$$|n_1, n_2, \dots\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_1! n_2! \dots}} S_+ |i_1, i_2, \dots, i_N\rangle \quad (2.31)$$

kommt der Zustand 1 n_1 mal vor, der Zustand 2 n_2 mal, ... ($\sum_{i=1}^{\infty} n_i = N$). Die Zustände $|n_1, n_2, \dots\rangle$ als *direkte Summe* aus Vakuumzustand $|0\rangle$, den Einteilchenzuständen, Zweiteilchenzuständen, ... bilden den *Fock-Raum* der Zustände mit beliebigen Teilchenzahlen. Es gelten die Orthogonalitäts- und die Vollständigkeitsrelation.

Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

Definition von *Erzeugungsoperator* (a_i^\dagger) und *Vernichtungsoperator* (a_i):

$$a_i^\dagger |\dots, n_i, \dots\rangle = \sqrt{n_i + 1} |\dots, n_i + 1, \dots\rangle \quad (2.32)$$

$$a_i |\dots, n_i, \dots\rangle = \sqrt{n_i} |\dots, n_i - 1, \dots\rangle \quad (2.33)$$

$$(2.34)$$

entsprechend ist

$$\hat{n}_i = a_i^\dagger a_i \quad (2.35)$$

der Teilchenzahloperator, was sich aus der Multiplikation der Eigenwerte ergibt. D.h. a_i^\dagger „erschafft“ ein Teilchen im Zustand i , während a_i ein Teilchen im Zustand i „vernichtet“. Ändert ein Teilchen beispielsweise seinen Zustand von i nach i' , dann wird dies formal beschrieben durch ein Vernichtungsprozess des Teilchens im Zustand i bei gleichzeitigem Erschaffungsprozess eines Teilchens im neuen Zustand i' :

Sei der Operator eines N -Teilchensystems

$$T = t_1 + t_2 + \dots + t_N = \sum_{\alpha} t_{\alpha} \quad (2.36)$$

die Summe von Einteilchenoperatoren. In der Basis $|i\rangle$ gilt: $t = \sum_{ij} t_{ij} |i\rangle \langle j|$ mit den Matrixelementen $t_{ij} = \langle i | t | j \rangle$.

$$\Rightarrow T = \sum_{ij} t_{ij} \sum_{\alpha=1}^N |i\rangle_{\alpha} \langle j|_{\alpha} \quad (2.37)$$

Es ergibt sich für Einteilchenoperatoren:

$$T = \sum_{i,j} t_{ij} a_i^\dagger a_j \quad (2.38)$$

bzw. für Zweiteilchenoperatoren:

$$F = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,m} \langle i, j | f^{(2)} | k, m \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_m a_k. \quad (2.39)$$

Damit ist der Operator T durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren dargestellt.

Fermionen

Die vollständig antisymmetrischen Zustände $S_- |i_1, i_2, \dots, i_N\rangle$ können mit Hilfe der *Slater-Determinante* dargestellt werden:

$$S_- |i_1, i_2, \dots, i_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |i_1\rangle_1 & |i_1\rangle_2 & \cdots & |i_1\rangle_N \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ |i_N\rangle_1 & |i_N\rangle_2 & \cdots & |i_N\rangle_N \end{vmatrix}. \quad (2.40)$$

Sind zwei Fermionen im gleichen Zustand (zwei gleiche Spalten in der Determinante), dann ergibt diese Null. Dies ist das *Pauli-Verbot*. Auch den orthonormierten Raum der Fermionen beliebiger Teilchenzahl $|i_1, i_2, \dots\rangle$ zusammen mit dem Vakuumzustand $|0\rangle = |0, 0, \dots\rangle$ bezeichnet man als *Fock-Raum*.

Der Antikommutator für Erzeugungsoperatoren muss verschwinden (da Fermionen antisymmetrische Zustände besitzen):

$$\{a_i^\dagger, a_j^\dagger\} = a_i^\dagger a_j^\dagger - a_j^\dagger a_i^\dagger = 0. \quad (2.41)$$

Außerdem muss eine zweifache Anwendung von a_i^\dagger Null ergeben (Pauli-Verbot):

$$(a_i^\dagger)^2 = 0. \quad (2.42)$$

Aus dem Vakuumzustand kann man mit Hilfe der Erzeugungsoperatoren alle erlaubten Zustände generieren:

$$|n_1, n_2, \dots\rangle = (a_1^\dagger)^{n_1} (a_2^\dagger)^{n_2} \cdots |0\rangle, \quad n_i = 0, 1. \quad (2.43)$$

Auch hier kann ergibt sich

$$\hat{n} = a_i^\dagger a_i \quad (2.44)$$

zum Besetzungszahloperator für den Zustand $|i\rangle$.

Analog zu den Bosonen gilt für Einteilchenoperatoren:

$$T = \sum_{i,j} t_{ij} a_i^\dagger a_j \quad (2.45)$$

und für Zweiteilchenoperatoren:

$$F = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,m} \langle i, j | f^{(2)} | k, m \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_m a_k \quad (2.46)$$

Die Superposition

$$a_\lambda^\dagger = \sum_i \langle i | \lambda \rangle a_i^\dagger \quad (2.47)$$

erzeugt ein Teilchen im Zustand λ . Dadurch ist die Wirkung von a^\dagger in der Basis $\{|\lambda\rangle\}$ auf die Wirkung in der Basis $\{|i\rangle\}$ zurückgeführt. Einen wichtigen Spezialfall stellen die Ortseigenzustände $|\mathbf{x}\rangle$ dar: Die *Feldoperatoren*

$$\psi^\dagger(\mathbf{x}) = \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{x}) a_i^\dagger \quad (2.48)$$

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum_i \varphi_i(\mathbf{x}) a_i \quad (2.49)$$

mit $\varphi_i(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | i \rangle$, den Einteilchen-Wellenfunktionen der Ortsdarstellung, erzeugen / vernichten ein Teilchen im Ortseigenzustand $|\mathbf{x}\rangle$, d.h. an der Stelle \mathbf{x} . Wichtige Operatoren können durch die Feldoperatoren ausgedrückt werden, z.B. der Operator der *Teilchendichte*³:

$$n(\mathbf{x}) = \psi^\dagger(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) \quad (2.50)$$

und damit der *Gesamtteilchenzahl*-Operator:

$$\hat{N} = \int \psi^\dagger(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x}. \quad (2.51)$$

³Der Teilchendichteoperator (2.50) des Vielteilchensystems sieht formal aus wie die Wahrscheinlichkeitsdichte eines Teilchens im Zustand $\psi(\mathbf{x})$. Diese Analogie ist nur formaler Natur, denn dieser ist ein Operator und jene eine komplexe Funktion. Die formale Korrespondenz hat zu dem Namen *zweite Quantisierung* geführt, da man die Operatoren im Erzeugungs- und Vernichtungsoperatorformalismus erhalten kann, indem man in den Einteilchendichten die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x})$ durch den Operator $\psi(\mathbf{x})$ ersetzt.

Feldgleichung

Die Bewegungsgleichung der Feldoperatoren $\psi(\mathbf{x}, t)$ in der Heisenberg-Darstellung lautet:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{x}) \right) \psi(\mathbf{x}, t) + \int \psi^\dagger(\mathbf{x}', t) V(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \psi(\mathbf{x}', t) \psi(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x}'. \quad (2.52)$$

Der Hamiltonoperator in der Impulsdarstellung lautet:

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \frac{(\hbar \mathbf{k})^2}{2m} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} U_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{k}} V_{b\mathbf{q}} a_{\mathbf{p} + \mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k} - \mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{p}}. \quad (2.53)$$

Dabei gibt der letzte (Wechselwirkungs-) Term die Streuung zweier Teilchen mit Wechselwirkungspotenzial $v_{b\mathbf{q}}$ an, wobei der Impuls \mathbf{q} übertragen wird. Dieser Prozess kann durch Feynman-Diagramme symbolisiert werden.

Spin- $\frac{1}{2}$ Fermionen

Der Grundzustand von N freien, außer über das Pauliverbot nicht wechselwirkenden Fermionen ist:

$$|\phi_o\rangle = \prod_{|\mathbf{p}| < k_F} \prod_{\sigma} a_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger |0\rangle. \quad (2.54)$$

D.h. alle Einteilchen-Zustände bis k_F sind besetzt⁴. Der Erwartungswert des Teilchenzahloperators im Impulsraum ist:

$$n_{\mathbf{p}, \sigma} = \langle \phi_o | a_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{p}\sigma} | \phi_o \rangle = \begin{cases} 1 & |\mathbf{p}| \leq k_F \\ 0 & |\mathbf{p}| > k_F. \end{cases} \quad (2.55)$$

Daraus ergibt sich mit der Impulsdichte 1 Zustand pro $(\frac{2\pi}{L})^3$ große Einheitszelle im Impulsraum ein Fermi-Impuls von

$$k_F^3 = 3\pi^2 \frac{N}{V} \quad (2.56)$$

mit der Teilchendichte $n = \frac{N}{V}$. Die einfachste Anregung des entarteten Elektronengases ist die Erzeugung eines Teilchen-Loch Paares:

$$|\phi\rangle = a_{\mathbf{k}_2\sigma_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_1\sigma_1} |\phi_o\rangle \text{ mit } \mathbf{k}_1 < k_F < \mathbf{k}_2. \quad (2.57)$$

⁴Das ist die *Fermi-Kugel*.

2.1.6 Anwendungen: Vielteilchen-Modellsysteme

An im Kontext dieser Arbeit ausgewählten Beispielen soll das Vorhergehende nun konkretisiert werden. Der Festkörper ist ein Viel-Teilchen-System, das aus wechselwirkenden Atomen oder Molekülen bzw. Gitterionen und Valenzelektronen zusammengesetzt ist. Der Hamiltonoperator kann als folgende Summe geschrieben werden:

$$H = H_e + H_i + H_{ei} \quad (2.58)$$

Dabei beschreibt H_e das Teilsystem der Elektronen:

$$H_e = \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \frac{p_i^2}{2m}}_{H_{e,kin}} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{H_{ee}}. \quad (2.59)$$

$H_{e,kin}$ ist die kinetische Energie, H_{ee} stellt die Coulomb-Wechselwirkung dar. Die Ionen werden berücksichtigt durch H_i :

$$\underbrace{\sum_{\alpha=1}^{N_i} \frac{p_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}}}_{H_{i,kin}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^{\alpha \neq \beta} V_i(\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta})}_{H_{ii}}. \quad (2.60)$$

Auch H_i ist in einen kinetischen und einen Wechselwirkungsteil geteilt. H_{ii} lässt noch eine weitere Aufspaltung zu:

$$H_{ii} = H_{ii}^{(0)} + H_p. \quad (2.61)$$

$H_{ii}^{(0)}$: Festkörperbindung, H_p Gitterdynamik (Phononen).

H_{ei} ist die Wechselwirkung beider Teilsysteme, des elektronischen Systems und der Ionenrümpfe:

$$H_{ei} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_i} V_{ei}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}). \quad (2.62)$$

Auch hier bietet sich eine Aufteilung in die Wechselwirkung der e^- mit sich in Gleichgewichtsposition befindenden Ionenrümpfen und e^- - e^- -Wechselwirkung an.

Zusammenfassung: Anteile zum Hamiltonoperator

Insgesamt können folgende Anteile zum Hamiltonoperator berücksichtigt werden:

- $H_{e,kin}$: kinetische Energie der Valenzelektronen

- H_{ee} : Coulomb-Wechselwirkung der Valenzelektronen
- $H_{ii}^{(0)}$: interatomare Wechselwirkung, die die Festkörperbindung bestimmt
- H_p : Gitterdynamik, Phononen
- $H_{ei}^{(0)}$: Wechselwirkung der Ionen mit Gleichgewichtsposition der Ionen
- H_{ep} : e^- -Phononen-Wechselwirkung

Nicht wechselwirkende Bloch-Elektronen

Wenn wir nicht miteinander, sondern nur mit einem starren Ionengitter wechselwirkende Elektronen betrachten, dann ergibt sich der Hamiltonoperator zu:

$$H_0 = \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e}}_{H_{e,kin}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_i} V_{ei}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha)}_{H_{ei}}. \quad (2.63)$$

Dabei ist N_e die Zahl der Elektronen, N_i ist die Zahl der Ionen. H_0 ist eine Summe von Einteilchenoperatoren. Deshalb ist die Lösung dies auch und es braucht nur das Ein-Elektron-Problem betrachtet zu werden:

$$h_0 \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.64)$$

mit

$$h_0 = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}). \quad (2.65)$$

Die Blochfunktionen

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}^n) = \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}^n\} \psi_{\mathbf{k}} \quad (2.66)$$

mit Eigenenergien $\epsilon(\mathbf{k})$ bilden ein vollständiges Orthonormalsystem dar. Der Hamiltonoperator enthält kein Spinanteil. Deshalb spaltet die Eigenfunktion in einen Spin und einen Impulsanteil auf:

$$|\mathbf{k}\sigma\rangle \Longleftrightarrow \text{Bloch-Zustand} \quad (2.67)$$

Das ganze ist wohlbekannt und wird nun in dem Formalismus der zweiten Quantisierung geschrieben: H_0 wird durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ausgedrückt.

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma\mathbf{k}'\sigma'} \langle \mathbf{k}\sigma | h_0 | \mathbf{k}'\sigma' \rangle a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}'\sigma'}. \quad (2.68)$$

Da $|\mathbf{k}\sigma\rangle$ zu h_0 Eigenzustand ist, ergibt das Matrixelement $\epsilon(\mathbf{k})\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{\sigma\sigma'}$. Häufig verwendet wird die *Ortsdarstellung* durch die Feldoperatoren $\hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r})$ bzw. $\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r})$:

$$H_0 = \sum_{\sigma,\sigma'} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \langle \mathbf{r}\sigma | h_0 | \mathbf{r}'\sigma' \rangle \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}'). \quad (2.69)$$

Wichtig ist auch die Darstellung durch *Wannier-Funktionen*:

$$\omega_\sigma(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = \frac{1}{N_i} \sum_{\mathbf{k}}^{\text{1. BZ}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \psi_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}). \quad (2.70)$$

Diese weisen eine starke Lokalisation um den Gitterplatz i auf. $|i\sigma\rangle$ ist dann ein Wannier-Zustand am Platz i mit Spin σ . Der Hamilton-Operator lautet in dieser Notation:

$$H_0 = \sum_{ij\sigma} \underbrace{\langle i\sigma | h_0 | j\sigma' \rangle}_{T_{ij}} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma}. \quad (2.71)$$

Dabei wird T_{ij} das *Hopping-Integral* genannt, denn es beschreibt das Hüpfen eines Elektrons vom Platz i zum Platz j (vgl. Abschnitt 2.5). Quantitativ ergibt sich:

$$T_{ij} = \frac{1}{N_i} \sum_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}. \quad (2.72)$$

Jellium-Modell

Das Jellium-Modell beschreibt einfache Metalle. Folgende Annahmen werden gemacht:

- N_e Elektronen im Volumen L^3 üben aufeinander die Coulomb-Wechselwirkung

$$H_{ee} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

aus.

- Die Ionen sind einfach positiv geladen: $N_e = N_i = N$.
- Die Ionen bilden einen homogen verschmierten Hintergrund und damit ein konstantes Gitterpotenzial.
- Die Randbedingungen sind periodisch. Dies ergibt diskrete Wellenzahlen.

Anteile des Hamiltonoperators:

- Hamiltonoperator der Elektronen:

$$H_e = \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \frac{p_i^2}{2m}}_{H_{e,kin}} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{H_{ee}} \quad (2.73)$$

Dies ist der entscheidende Term im Jellium-Modell.

- Die homogen verschmierten Ionenladungen⁵:

$$H_+ = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) \cdot n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{-\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{N^2}{V} \frac{4\pi}{\alpha^2}. \quad (2.74)$$

- H_{e+} beschreibt die Wechselwirkung der e^- mit dem Ionensee⁶:

$$H_{e+} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{N}{V} \sum_{i=1}^N \frac{4\pi}{\alpha^2}. \quad (2.75)$$

Damit ergibt sich der Hamiltonoperator in erster Quantisierung zu:

$$H = H_e - \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{N^2}{V} \frac{4\pi}{\alpha^2}. \quad (2.76)$$

Ausgedrückt in zweiter Quantisierung ergibt sich:

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_0(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{p}\mathbf{q}\sigma\sigma'}^{q \neq 0} v_0(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger a_{\mathbf{p}-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger a_{\mathbf{p},\sigma'} a_{\mathbf{k},\sigma}. \quad (2.77)$$

Dabei ist $\epsilon_0(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ der Eigenwert (bzw. das Matrixelement) der kinetischen Energie und $v_0(\mathbf{q})$ das der Coulomb-Wechselwirkung.

Anmerkung: Mit Hilfe der Störungsrechnung 1. Ordnung lässt sich eine obere Schranke für die Grundzustandsenergie angeben. Dabei ergibt sich, dass die Grundzustandsenergie, die sich aus kinetischer Energie der e^- und der Coulomb-Wechselwirkung ergibt und die einen gebundenen Zustand ($E < 0$) ergibt, erhöht ist um die sog. *Austauschenergie*. Diese ist ein rein quantenmechanischer Effekt und rührt aus der Tatsache, dass zwei gleiche Teilchen nicht am gleichen Ort sein können, sich deshalb abstoßen müssen. Dies ist eine intrinsische Eigenschaft der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, die das Austauschprinzip konstruktionsbedingt beinhalten. Diese Austauschenergie wird uns wieder im Zusammenhang mit Magnetismus in Doppelperowskiten begegnen. Dort wirken die Austauschelektronen an der magnetischen Kopplung zwischen verschiedenen Atomen. Im

⁵Wegen der Divergenz des Integrals wird ein Konvergenz erzeugender Exponentialfaktor eingefügt und später der Grenzübergang $\alpha \rightarrow 0$ betrachtet

⁶mit der gleichen Argumentation wie bei H_+

Hubbard-Modell

betrachtet man:

- die kinetische Energie der e^- ,
- die Coulomb-Wechselwirkung,
- das Pauli-Prinzip, verwirklicht durch den Formalismus der zweiten Quantisierung und
- die Bandstruktur.

Der Hamiltonoperator im Hubbard-Modell ist:

$$H = \underbrace{\sum_{ij\sigma} T_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma}}_{H_{e,kin}} + \underbrace{\frac{1}{2} U \sum_{i\sigma} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i-\sigma}}_{H_{ee}}. \quad (2.78)$$

Dabei ist

$$T_{ij} = \frac{1}{N_i} \sum_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \quad (2.79)$$

wieder das „Hopping-Integral“, das das Hüpfen zwischen benachbarten Atomen beschreibt. Die Eigenwerte $\epsilon_n(\mathbf{k})$ ergeben sich im Hubbard-Modell zu:

$$\epsilon_n(\mathbf{k}) = T_0^{(n)} + \gamma_n^{(1)} \sum_{\Delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\Delta}}. \quad (2.80)$$

Dabei bezeichnen $T_0^{(n)}$ und $\gamma_n^{(1)}$ (bestimmt durch die Breite des Energiebandes) experimentell zu bestimmende Parameter; die \mathbf{R}_{Δ} sind die Koordinaten der nächsten Nachbarn.

Der Term der e^-e^- -Coulomb-Wechselwirkung der Valenzelektronen (H_{ee}), transformiert in die Ortsdarstellung, ergibt sich als Vereinfachung von:

$$H_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} v(ij; kl) a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma'}^\dagger a_{l\sigma'} a_{k\sigma} \quad (2.81)$$

mit dem Matrixelement

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\varphi^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_i) \varphi^*(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_j) \varphi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_l) \varphi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_k)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (2.82)$$

Dabei benennen k und l ein Elektronenpaar vor der Wechselwirkung, i und j sind die Zustände der Elektronen nach der Wechselwirkung. Hubbard schränkte die Betrachtung aufgrund des geringen Überlapps der zu verschiedenen Atomen gehörenden Wellenfunktionen auf das *intraa*-

tomare Matrixelement:

$$U = v(ii, ii) \quad (2.83)$$

Dieses Modell ist trotz der Vereinfachungen noch nicht exakt lösbar. Es wird benutzt zur Diskussion von

- Festkörpern mit schmalen Energiebändern,
- *Bandmagnetismus*,
- Metall-Isolator-Übergängen („Mott-Übergänge“) und
- *Hochtemperatur-Supraleitung*

2.2 Supraleitung

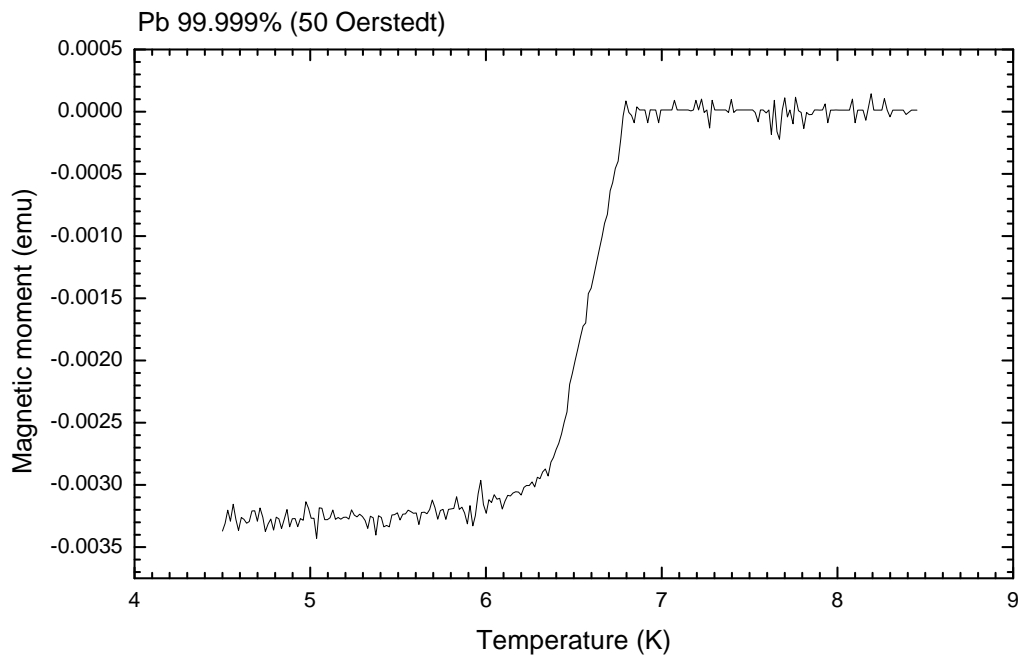


Abbildung 2.2: Magnetisierung von Blei als Funktion der Temperatur bei 50 Oe. Deutlich zu sehen ist der Übergang in die supraleitende Phase.

1908 gelang dem Physiker Heike Kamerlingh Onnes in Leiden die erste Heliumverflüssigung. Damit war ihm die Voraussetzung gegeben, 1911 den Effekt der Supraleitung am durch Destillation leicht zu reinigenden Quecksilber zu entdecken [99] (was auch zeigt, dass technologische Entwicklung und Entdeckungen durch Grundlagenforschung eng miteinander verknüpft sind).

Phänomenologisch zeichnet sich der supraleitende Zustand von Materie primär durch folgende zwei Eigenschaften aus:

- Der elektrische Gleichstromwiderstand verschwindet ($\rho \equiv 0$), und
- der Supraleiter zeigt perfektes diamagnetisches Verhalten ($\chi = -1$ (CGS) bzw. $\chi = -4\pi$ (MKS), vgl. Gl. 2.121).

Abb. 2.2 zeigt beispielsweise das magnetische Moment eines Stückes Blei in einem externen Magnetfeld \mathbf{H} der Stärke 50 Oerstedt. Der Übergang zum Diamagnetismus (bei der Sprung- oder kritischen Temperatur T_c) findet zwischen 6 und 7 Kelvin statt.

Ein Supraleiter ist neben seiner kritischen Temperatur durch weitere Größen charakterisiert. Dazu gehören die *Eindringtiefe* λ , ein Maß dafür, wie tief ein äußeres Magnetfeld in das Volumen des Supraleiters eindringt, und die *Kohärenzlänge* ξ , ein Maß dafür, in welchen räumlichen Bereichen sich der Übergang zwischen Normalzustand und Supraleitung ändern kann. Die exponentielle Abhängigkeit der spezifischen Wärme des elektronischen Systems ist ein deutlicher Hinweis auf eine Energielücke Δ in den elektronischen Zuständen.

Es wurden verschiedene Ansätze vorgeschlagen, um diese Phänomene zu erklären. Die wichtigsten werden in den folgenden Unterkapiteln kurz vorgestellt. Insbesondere die erfolgreiche, „mikroskopische“ BCS-Theorie (Kap. 2.2.3) liefert einen informationsreichen Einblick in die quantenmechanischen Effekte, die die Supraleitung bewirken.

2.2.1 Die London-Gleichungen

Die sog. London-Gleichungen [78]:

$$\mathbf{E} = \partial_t (\Lambda \mathbf{J}_s), \quad (2.84)$$

$$\mathbf{H} = -c \nabla \times (\Lambda \mathbf{J}_s) \quad (2.85)$$

beschreiben den verschwindenden Widerstand (Gl. 2.84) und (in Verbindung mit den Maxwell-Gleichungen) den exponentiellen Abfall der magnetischen Induktion \mathbf{B} in zunehmender Tiefe der Materie (2.85). Dabei ist Λ eine Materialkonstante. Diese Gleichungen beschreiben *nicht* das Verdrängen eines Magnetfelds aus dem Innern des Supraleiters beim Abkühlen unter seine Sprungtemperatur, sind aber nützlich, um aus dem Tiefenprofil des eingedrungenen Magnetfelds auf Materialparameter zu schließen (vgl. Kap. 4.7). Insbesondere ergeben die London-Gleichungen ein cosh-förmiges Profil, wenn Magnetfeldfluss von zwei Seiten in einen Supraleiter eindringt:

$$B(x) = H_{\text{ext}} \frac{\cosh \frac{x}{\lambda}}{\cosh \frac{d}{2\lambda}}. \quad (2.86)$$

Gemittelt über die gesamte Dicke ergibt sich: $\bar{B} \equiv H_{\text{ext}} + 4\pi M = H_{\text{ext}} \frac{2\lambda}{d} \tanh \frac{d}{2\lambda}$.

2.2.2 Ginzburg-Landau-Theorie der Supraleitung

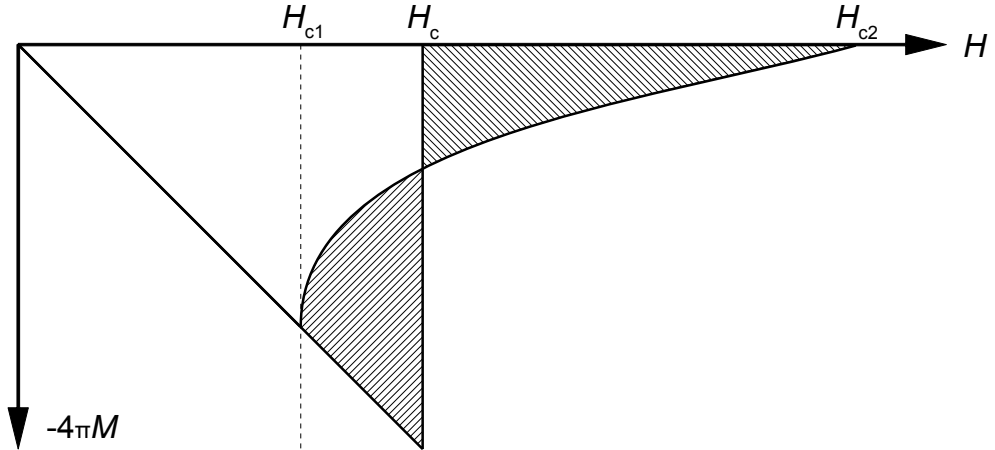


Abbildung 2.3: Schematische Magnetisierung eines Supraleiters im \mathbf{H} -Feld für Typ I und Typ II Supraleiter.

Die Ginzburg-Landau-Theorie der Supraleitung [34] beschreibt einen thermodynamischen und damit phänomenologischen Ansatz, um die experimentell beobachtbaren Effekte zu erklären. Der Übergang zur Supraleitung ist ein Phasenübergang 2. Ordnung (d.h. ohne latente Wärme) in einen neuen thermodynamischen Zustand, welcher durch eine Zunahme an „Ordnung“ gekennzeichnet ist. Ein Parameter $|\psi(\mathbf{x})|^2$ ⁷ soll ein Maß für diese Ordnung darstellen. Die Grundidee beruht darauf, in der Nähe der Sprungtemperatur die Energiedichte des thermodynamischen Potentials der freien Energie als Potenzreihe dieses *Ordnungsparameters* darzustellen:

$$f = \underbrace{f_{n_0} + \frac{h^2}{8\pi}}_{\text{Freie Energiedichte im n.l. Zustand}} + \frac{1}{2m^*} \left| \left(-i\hbar \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi \right|^2 + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 \quad (2.87)$$

Diese Näherung ist gültig, wenn ψ und \mathbf{A} räumlich „wenig“ variieren. Die ersten beiden Summanden bezeichnen die freie Energie einer Probe im normal leitenden Zustand bei T_c , während die letzten drei die Entwicklung nach dem Ordnungsparameter darstellen. \mathbf{A} ist das elektroma-

⁷Es erweist sich, dass $|\psi(\mathbf{x})|^2$ identisch mit der Dichte der supraleitenden Elektronen (s. Kap. 2.2.3) $\mathbf{n}(\mathbf{x})$ ist. Deshalb die „intuitive“ Schreibweise.

agnetische Vektorpotenzial, m^* erweist sich als doppelte Elektronenmasse, also der Masse eines Elektronen Paares und h ist der Betrag der Dichte eines extern anliegenden Magnetfelds. α und β sind Entwicklungskoeffizienten. Ohne Felder und Gradienten ergibt sich eine Differenz beim Übergang zu

$$f_s - f_n = \alpha n_s + \frac{\beta}{2} n_s^2. \quad (2.88)$$

Damit überhaupt ein Minimum $f_s - f_n < 0$ in Abhängigkeit von $|\psi|^2$ vorliegen kann, muss gelten: $\beta > 0$. Damit ergibt sich für α :

$$\begin{cases} \alpha > 0 & \Rightarrow n_s = 0 \text{ (normal leitender Zustand)} \\ \alpha < 0 & \Rightarrow n_s = -\frac{\alpha}{\beta}. \end{cases} \quad (2.89)$$

Und daraus wiederum ergibt sich, dass $\alpha = \alpha(T)$ bei $T = T_c$ eine Nullstelle und positive Steigung haben muss. In erster Ordnung:

$$\alpha(T) = \alpha' \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right) \quad \alpha' > 0 \quad (2.90)$$

Ginzburg-Landau Differentialgleichungen

Befindet sich das System in einem Minimum der freien Energie $\left(\int_V f(\psi(\mathbf{r})) dV' \right)$, dann liefert eine Variationsrechnung bei Variation von ψ die 1. *Ginzburg-Landau-Gleichung*:

$$(\alpha + \beta|\psi|^2)\psi + \frac{1}{2m^*} \left(-i\hbar\nabla - \frac{e^*}{c}\mathbf{A} \right)^2 \psi = 0 \quad (2.91)$$

und bei Variation von \mathbf{A} die 2. *Ginzburg-Landau-Gleichung*:

$$\mathbf{j} = -i \frac{e^* \hbar}{2m^*} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^* c} \psi^* \psi \mathbf{A}. \quad (2.92)$$

Die Rechnungen ergeben den experimentellen Beobachtungen entsprechend, dass der Supraleiter durch Erzeugen eines einem äußeren Magnetfeld gegengleichen Felds einen Zustand geringerer freier Energie einnehmen kann, wobei das Erzeugen des Gegenfelds die Energieabsenkung teilweise wieder aufhebt. Entsprechend gibt es ein maximales (kritisches) Magnetfeld \mathbf{H}_c , ab dem keine Supraleitung mehr möglich ist, weil dann der normal leitende Zustand der energetisch günstigere ist. Demnach ergibt sich der Wert dieses Felds h_c nach Gl. 2.87 zu:

$$\frac{h_c^2(T)}{8\pi} = f_n(T) - f_s(T). \quad (2.93)$$

Magnetischer Fluss kann in Form von *Flussschläuchen* in einen Supraleiter eindringen, wenn das energetisch günstig ist. Die *Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge* ergibt sich zu:

$$\xi_{\text{GL}} = \frac{\Phi_0}{2\sqrt{2}\pi H_c(T)\lambda_{\text{eff}}(T)}, \quad (2.94)$$

die Eindringtiefe ergibt sich zu:

$$\lambda = \sqrt{\frac{m^*c^2}{4\pi\mu_0|\psi|^2e^*}}. \quad (2.95)$$

Je nach deren Verhältnis $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$ stellt ein eindringendes Magnetfeld ein energetisch günstigen Zustand dar. Ist $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ (*konventioneller* SL, Typ *I*-SL), so ist das nicht der Fall. Ist dagegen $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ (*HTSL*, Typ *II*-SL), so dringt Fluss ab einem kritischen Wert H_{c1} der Feldstärke in quantisierter Form (in ganzzahligen Vielfachen von $\Phi_0 = \frac{h}{2\pi e^*}$, dem Flussquant) in den Supraleiter ein, bis bei einem weiteren kritischen Wert H_{c2} die Supraleitung vollständig zusammengebrochen ist. Dies ist in Abb. 2.3 dargestellt.

Das Verhalten für $H \rightarrow H_{c2}$ als Ergebnis der Ginzburg-Landau-Theorie zeigt die Abhängigkeit:

$$4\pi M(H) = H - \frac{H_{c2} - H}{(2\kappa^2 - 1)\beta_A} \quad (2.96)$$

mit $\beta_A = \frac{\langle \psi^4 \rangle}{\langle \psi^2 \rangle^2}$, d.h. ein im Wesentlichen lineares Verhalten, was Abschätzungen von H_{c2} vereinfacht, wenn ein so starkes Feld im Labor nicht erzeugt werden kann (s. Kap. 4.6).

$H_{c||}$ **dünnere Schichten**

Im Falle eines sehr „dünnen“ Supraleiters der Dicke d , dessen Oberfläche parallel zum externen Feld ausgerichtet ist, ergibt sich folgende Abhängigkeit des kritischen Felds:

$$H_{c||} = 2\sqrt{6}\frac{H_c\lambda}{d} \quad (2.97)$$

Dieses kritische Feld ist höher als dasjenige eines „Volumensupraleiters“, da das externe Feld weniger energieaufwendig verdrängt werden muss.

2.2.3 BCS-Theorie der Supraleitung

Cooper Paar

Als mikroskopische d.h. den der (konventionellen) Supraleitung zugrunde liegenden Mechanismus angegebene Theorie schlugen Bardeen, Cooper und Schrieffer 1957 die nach ihnen benannte und erfolgreiche BCS-Theorie [7] vor. Die Grundidee beruht auf der Vorstellung, dass eine Vielzahl von Paaren jeweils zweier Elektronen über virtuellen Phononenaustausch einen energetisch niedrigeren Zustand einnehmen können, der Fermi-See der Leitungselektronen also instabil gegenüber einem Paarungsmechanismus ist.

Bardeen, Cooper und Schrieffer. machten folgende Annahmen:

- Betrachtet wird ein Fermi-See von e^- mit zwei zusätzlichen e^- , die zwar miteinander wechselwirken, die aber mit dem Fermi-See nur über das Ausschließungsprinzip wechselwirken.
- Das betrachtete Paar soll im Zustand minimaler Bewegungsenergie sein und keinen Gesamtimpuls haben: $\mathbf{p}_{ges} = \mathbf{0}$, d.h. $\mathbf{p}_1 = -\mathbf{p}_2$.
- Als Superposition direkter Produkte ebener Wellen der Einzelwellenfunktionen hat die Zweiteilchenwellenfunktion $\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} \exp\{\mathbf{i}\mathbf{k}\mathbf{r}_1\} \exp\{-\mathbf{i}\mathbf{k}\mathbf{r}_2\}$ einen geraden (cos) und einen ungeraden (sin) Anteil. Es wird ein anziehendes Potenzial vorausgesetzt. Der cos Anteil liefert einen größeren Beitrag zur Wahrscheinlichkeitsamplitude für dicht beieinander liegende e^- und damit einen Zustand geringerer Energie.

Zusätzlich muss die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch (s. Kap. 2.1.5) bezüglich Vertauschen der e^- sein. Sind die Wellenfunktionen Symmetrisch im Ortsraum ($\Rightarrow \cos$), so muss die Spin-Funktion antisymmetrisch sein: $|s\rangle = |\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\rangle$. Unter diesen Bedingung bietet sich folgende Wellenfunktion an:

$$\psi_0(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \left[\sum_{\mathbf{k} > k_F} g_{\mathbf{k}} \cos \mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] |\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\rangle. \quad (2.98)$$

Benutzt man Relativkoordinaten ($\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$) und nimmt man an, dass das Potenzial nur vom Abstand der e^- abhängt: $V = V(\mathbf{r})$, setzt man Gl. (2.98) in die S.G. ein, so ergibt sich unter Ausnutzung der Vollständigkeitsrelation die folgende Bestimmungsgleichung für die Koeffizienten $g_{\mathbf{k}}$:

$$(E - 2\epsilon_{\mathbf{k}})g_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}' > k_F} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} g_{\mathbf{k}'}. \quad (2.99)$$

Dabei sind die $\epsilon_{\mathbf{k}}$ die Energieeigenwerte der ebenen Wellen der einzelnen e^- , E ist der Ener-

giewert der Paarwellenfunktion und die

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V(\mathbf{r}) \exp \{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}\} \quad (2.100)$$

ergeben als Fouriertransformierte die Matrixelemente des Wechselwirkungspotenzials in der Impulsdarstellung. Ω ist das Integrationsvolumen.

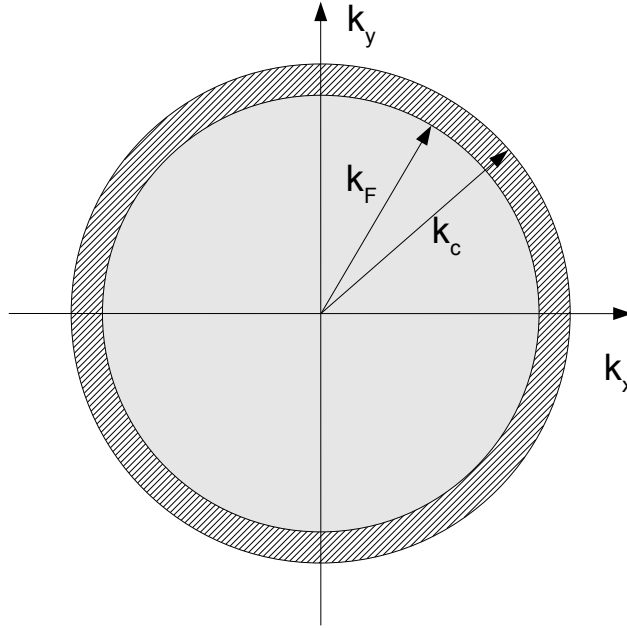


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Fermikugel eines BCS-Supraleiters in zwei Dimensionen. Dargestellt sind der Fermi-Wellenzahl k_F und die 'cut-off'-Wellenzahl k_c (siehe Text).

Eine alternative Interpretation ist: Gleichung (2.100) gibt als Matrixelement den Erwartungswert für die Streuung der zwei e^- aus Zuständen $|\uparrow \mathbf{k}', \downarrow -\mathbf{k}'\rangle$ in die Zustände $|\uparrow \mathbf{k}, \downarrow -\mathbf{k}\rangle$. Mit dieser Gleichung, in der V unbekannt ist, zu rechnen, ist unbequem. Es war Coopers Vorschlag folgende Vereinfachung für das Potenzial $V(\mathbf{r})$ zu machen:

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} -V & \text{für } k_F < k < \sqrt{\frac{2m\omega_c}{\hbar}} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.101)$$

D.h. Das Streupotenzial wird konstant angenommen für einen 'kleinen' Bereich oberhalb der Fermiwellenzahl k_F bis zu einer 'cut-off' Wellenzahl $k_c = \sqrt{\frac{2m\omega_c}{\hbar}}$, die einer 'cut-off' Energie $E_c = \hbar\omega_c$ entspricht. Abb. 2.4 veranschaulicht den Bereich, indem das Streupotenzial als ungleich Null angenommen wird. Damit werden die Entwicklungskoeffizienten $g_{\mathbf{k}}$ vereinfacht

zu der impliziten Gleichung:

$$g_{\mathbf{k}} = V \frac{\sum_{\mathbf{k}'} g_{\mathbf{k}'}}{2\epsilon_{\mathbf{k}} - E}. \quad (2.102)$$

Summieren und Ersetzen der Summe durch ein Integral ($\int_{k_F}^{k_F+k_c}$) liefert den Energieeigenwert E :

$$E \approx 2E_F - \underbrace{2\hbar\omega_c \exp\left\{-\frac{2}{N(0)V}\right\}}_{>0!}. \quad (2.103)$$

Dabei ist $N(0)$ die Zustandsdichte bei der Fermienergie. *Es gibt also einen gebundenen Zustand von Elektronen mit $k > k_F$!* Die Koeffizienten $g_{\mathbf{k}}$ (siehe Gleichung 2.102) haben keine Winkelabhängigkeit. Damit hat die Wellenfunktion (2.98) Kugelsymmetrie („s“-Zustand)⁸. Der Gewichtungsfaktor für die $g_{\mathbf{k}}$: $2\epsilon_{\mathbf{k}} - E$ hat sein Maximum bei $\epsilon_{\mathbf{k}} = E_F$. Dies ist eine Art nachträgliche Rechtfertigung für die Annahme (2.101).

Nun bleibt die Frage nach dem Ursprung für ein *negatives* $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$. [108] und [23] zeigen zusammen, dass das Jellium-Modell (vgl. Kap. 2.1.6) zum Matrixelement

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{q^2 + k_s^2} + \frac{4\pi e^2}{q^2 + k_s^2} \frac{\omega_{\mathbf{q}}^2}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2} \quad (2.104)$$

führen kann. Ein Elektron mit Impuls $\hbar\mathbf{k}$ wird gestreut zu einem Elektron mit Impuls $\hbar\mathbf{k}'$. Den übertragenen Impuls muss ein (virtuelles) Phonon aufnehmen, das ihn an das andere Elektron des *Cooper-Paares* übermittelt: $\hbar\mathbf{q} = \hbar\mathbf{k} - \hbar\mathbf{k}'$. $\omega_{\mathbf{q}}$ ist die Phononenfrequenz (ein Gitterparameter), ω ist die Frequenz des beteiligten virtuellen Phonons. Der erste Summand in (2.104) stellt die abgeschirmte Coulomb-Abstoßung dar. Der Zweite die durch Phononen vermittelte Wechselwirkung, die anziehend wirkt ($V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} < 0$) für $\omega < \omega_{\mathbf{q}}$. Der experimentell bestätigte *Isotopieeffekt*, d.h. die durch unterschiedliche Massen der Atomrümpfe hervorgerufene Abhängigkeit beispielsweise der Sprungtemperatur T_c von in den Festkörper eingebauten Isotopen, ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass Phononen am Mechanismus beteiligt sind.

BCS Grundzustand

$$|\psi_0\rangle = \sum_{k>k_F} g_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |F\rangle \quad (2.105)$$

ist Gleichung (2.98) geschrieben im Formalismus der 2. Quantisierung (s. Kap. 2.1.5). Die

⁸Im Gegensatz dazu ist der gegenwärtige allgemeinere Konsens im Bezug auf die Symmetrie des Ordnungsparameters von Hochtemperatursupraleitern mit CuO₂-Ebenen der, dass entsprechend dieser Ebene eine d_{x²-y²}-Symmetrie vorherrscht.

BCS-Wellenfunktion kann dann symbolisch geschrieben werden als:

$$|\psi_N\rangle = \sum g_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_l} a_{\mathbf{k}_1 \uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}_1 \downarrow}^\dagger \cdots a_{\mathbf{k}_l \uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}_l \downarrow}^\dagger |\phi_0\rangle. \quad (2.106)$$

Bei vielen Elektronen wird die Anzahl der möglichen Zustände, über die summiert werden muss, sehr groß. Es genügt praktisch, die statistische Besetzung zu betrachten. Dabei ist dann bloß \bar{N} , die durchschnittliche Zahl an supraleitenden Elektronen, fest⁹. B., C., und S. wählen den Grundzustand:

$$|\psi_G\rangle = \prod_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_M} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k} \uparrow}^\dagger a_{-\mathbf{k} \downarrow}^\dagger) |\phi_0\rangle. \quad (2.107)$$

$|v_{\mathbf{k}}|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass Zustand $|\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow\rangle$ besetzt ist. Analog ist $|u_{\mathbf{k}}|^2 \equiv 1 - |v_{\mathbf{k}}|^2$ die Wahrscheinlichkeit, dass der Zustand nicht besetzt ist. Und damit $\bar{N} = \sum_{\mathbf{k}} 2|v_{\mathbf{k}}|^2$. Das Problem ist, die Koeffizienten $u_{\mathbf{k}}$ und $v_{\mathbf{k}}$ zu finden. Die Variationsrechnung von Bardeen, Cooper und Schrieffer ergab:

$$v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\Delta^2 + \xi_{\mathbf{k}}^2}} \right). \quad (2.108)$$

Dabei ist $\Delta = \frac{\hbar\omega_c}{\sinh\left\{\frac{1}{N(0)V}\right\}}$ die Energielücke, die die supraleitenden Elektronen von der Fermienergie trennt, und $\xi_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} - \mu$. Man sieht sofort, dass $v_{\mathbf{k}}$ (und damit auch $u_{\mathbf{k}}$) komplex ist. $v_{\mathbf{k}}$ und $u_{\mathbf{k}}$ unterscheiden sich außerdem um einen Phasenfaktor $e^{i\phi}$. ϕ ist unabhängig von k die gemeinsame Phase *aller* Cooperpaare, also des makroskopischen Grundzustands¹⁰.

Die Grundzustandsenergie ergibt sich zu:

$$\langle E \rangle_s - \langle E \rangle_n = -\frac{1}{2} N(0) \Delta^2(T) \quad (2.109)$$

und damit: $-\frac{1}{2} N(0) \Delta^2(T=0) = \frac{H_c^2(T=0)}{8\pi}$.

2.3 Kupratsupraleiter

1986 entdeckten J. G. Bednorz und K. A. Müller im IBM Research Laboratory in Zürich die so genannte *Hochtemperatur-Supraleitung* in perowskitartigen, bei 900 ° Celsius getemperten $\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$ -Proben [11] mit einer T_c um die 30 Kelvin. Damit war ein erster Schritt zur Erforschung von Materialien mit relativen hohen Sprungtemperaturen und anderen ungewöhnlichen Eigenschaften getan.

⁹In der Thermodynamik spricht man vom *Großkanonischen Ensemble*: Volumen V , Temperatur T und chemisches Potenzial μ sind vorgegeben (vgl. [29])

¹⁰Der Übergang in die supraleitende Phase ist also ein Beispiel einer spontanen Symmetriebrechung.

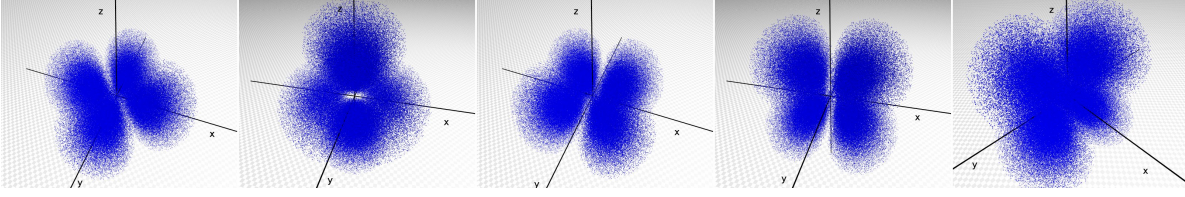


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der 3d-Orbitale: v. l. n. r.: $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2-r^2}$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$. Dargestellt ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi(\mathbf{r})|^2$ der Elektronen für die Bereiche mit $|\psi|^2 > 0.005$.

Diese Gruppe von Materialien ist dadurch ausgezeichnet, dass sie perowskitähnliche Strukturen aufweisen und CuO_2 -Ebenen enthalten, die durch Spacer-Atome getrennt sind, welche scheinbar als Ladungsreservoir dienen. Eine noch offene Frage ist die nach der Bedeutung interstitiellen Sauerstoffs, welcher auch großen Einfluss auf die Ladungsträgerdichte haben dürfte. Die Hochtemperatursupraleiter (HTSL) entstehen durch Dotieren aus *Mott-Isolatoren*, weisen ein komplexes Phasendiagramm (Supraleitung ist nur eine von mehreren interessanten Eigenschaften, s. z. B. Abb. 2.6) z. B. in Bezug auf ihre magnetischen Eigenschaften auf. So existiert in einem bestimmten Dotierungsbereich oft eine antiferromagnetische (AFM) Phase. Obwohl diese HTSL mittlerweile neben den Halbleitern als am intensivsten untersuchte Materialien gelten, sind wesentliche Eigenschaften wie beispielsweise der Mechanismus der Supraleitung oder deren magnetische Eigenschaften noch nicht vollständig verstanden.

2.3.1 Mott-Isolator

Wie oben bereits erwähnt, entstehen Kupratsupraleiter durch Dotieren aus Mott-Isolatoren mit antiferromagnetischer Ordnung. Im Allgemeinen sind diese Materialien (Mott-Isolatoren) isolierend, obwohl sie nach auf Bandmodellen basierenden Vorstellungen leitend sein müssten. Wechselwirkungen, die in diesen Modellen vernachlässigt werden, müssen demnach für Lücken in den Energiebändern an der Fermienergie verantwortlich sein. Dies ist oft der Fall bei Übergangsmetalloxiden mit teilweise gefülltem d-Band [22] (s. 3d-Orbitale in Abb. 2.5). Als Wechselwirkung kommt die Coulomb-Abstoßung zwischen Elektronen [104] in Frage. Nach Mott spaltet die Coulomb-Abstoßung dasjenige Band auf, das, wie aus dem Bändermodell hervorgeht, aus dem Überlapp der Orbitale zweier benachbarter Atome hervorgeht [88]. Ein Isolator liegt dann vor, wenn das untere beider Bänder gefüllt, aber das obere leer ist und energetisch in Höhe der Fermienergie liegt. Im Hubbard-Modell (vgl. auch Kap. 2.1.6) wird die Betrachtung auf die Elektronen eines Bandes eingeschränkt [46]. Der Hamiltonoperator ist

gegeben [51] durch:

$$H = \underbrace{-t \sum_{\langle i,j \rangle} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{H.c.})}_{\text{kinetische Energie}} + \underbrace{U \sum_i (n_{i\uparrow} + \frac{1}{2})(n_{i\downarrow} - \frac{1}{2})}_{\text{Coulomb-Energie}} - \mu \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma}. \quad (2.110)$$

$c_{i\sigma}^\dagger$ gibt dabei die Erzeugung, $c_{i\sigma}$ die Vernichtung eines Elektrons bei Atom i mit Spin σ an; $n_{i\sigma} \equiv c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ ist der Besetzungszahloperator. Dabei sind

$$t = \int \phi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \frac{1}{2m} \nabla^2 \phi_{j\sigma}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.111)$$

$$U = \iint \phi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \phi_{i\sigma}(\vec{r}) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_{i-\sigma}^*(\vec{r}') \phi_{i-\sigma}(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.112)$$

die kinetische Energie (t) bzw. die Coulombenergie (U) eines Elektrons an einem einzelnen Gitterplatz. In diesem Modell wird die Existenz von übernächsten und weiter entfernten Nachbarn vernachlässigt. Trotzdem ermöglicht das Modell, die Spin-Wechselwirkung und den Metall-Isolator-Übergang bei niederenergetischen Anregungen korrekt zu beschreiben. Allgemein bewirkt ein durch eine inhomogene Ladungsverteilung der Elektronen bewirktes inhomogenes elektrisches Feld eine *Kristallfeldaufspaltung*. D.h. die 3d-Orbitale spüren die Anisotropie des lokalen elektrischen Felds im Kristall und je nach Abstand zu den Nachbarelektronen werden die eigentlich entarteten Niveaus aufgespalten. Weiter „außen“ liegende werden angehoben, weiter innen liegende abgesenkt. Analog wird durch den *Jahn-Teller-Effekt* bei gestörter kubischer Symmetrie die dreifache Entartung aufgehoben [130].

Zu einer AFM-Ordnung kann es kommen, wenn Spins von Cu (3d) und O (2p) über den Superaustausch, d.h. über virtuelle Hüpfprozesse, wechselwirken.

2.3.2 Hochtemperatur-Supraleitung

Eine gute Übersicht über die physikalischen Eigenschaften von Hochtemperatursupraleitern liefert [76], auch, wenn der Mechanismus selbst noch unbekannt ist. Optische bzw. allgemeiner: elektrodynamische Eigenschaften werden in [9] behandelt. Weitere Informationen sind in [115] zu finden.

Im Abschnitt 2.2.3 wurde gezeigt, wie eine (attraktiv wirkende) Interelektron-Wechselwirkung zu einem energetisch abgesenkten Grundzustand führen kann und Supraleitung bewirkt. Dies jedoch geschieht in Metallen mit hoher elektrischer Leitfähigkeit. Auf den ersten Blick um so ungewöhnlicher scheint die Tatsache zu sein, dass Hochtemperatur-Supraleitung ausgerechnet in (Mott-) Isolatoren auftritt. Hier sind es jedoch gerade die miteinander wechselwirkenden

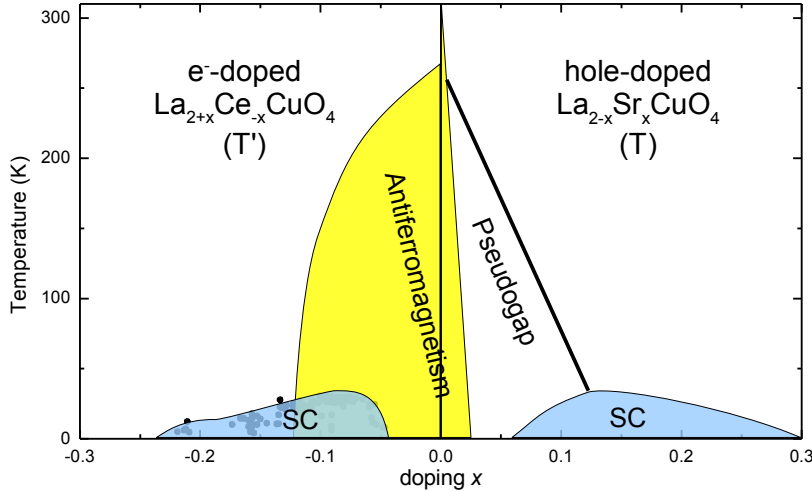


Abbildung 2.6: Schematisches Phasendiagramm von HTSL. Dargestellt sind die Bereiche der Supraleitung (blau), des Antiferromagnetismus (gelb) und des Pseudogap. Links für Elektronendotierung, rechts für Lochdotierung.

Elektronen, die die Leitfähigkeit primär reduzieren. Daher liegt die Vermutung nahe, dass eine ähnliche Wechselwirkung zur Supraleitung führt. Supraleiter und Mott-Isolatoren fallen beide unter die Bezeichnung der „strongly correlated electron systems“ (SCES), sind also Materialien, deren Elektronensystem sich nicht als Fermiflüssigkeit beschreiben lässt (**non** Fermi-liquid-like Verhalten). Die Elektronen dürfen also nicht als Fermi-Flüssigkeit betrachtet werden.

Im Allgemeinen gehen sie durch Dotierung aus den genannten Mott-Isolatoren als „parent compounds“ hervor¹¹. Deshalb sind sie eingeteilt in *elektron-* und *loch-*dotierte HT-Supraleiter, welche sich in bestimmten Punkten in ihrem Verhalten unterscheiden. Abb. 2.6 zeigt die Temperaturabhängigkeit unterschiedlicher Phasen in Abhängigkeit von der Dotierung beider Dotierungsarten. Supraleitende Bereiche weisen gewöhnlich eine Dotierung (die „optimale“ Dotierung) maximaler kritischer Temperatur auf. Proben geringerer bzw. höher Dotierung heißen entsprechend *unter-* bzw. *überdotiert*. Es wird in dieser Arbeit gezeigt werden, dass der supraleitende Bereich des Phasendiagramms eine weitere Struktur (für LCCO) aufweist, die erst sichtbar wird, wenn man den die Kristallinität beschreibenden Parameter der Intensität der Röntgenbeugung berücksichtigt (siehe Abb 4.8).

Elektron- und lochdotierte HTSL unterscheiden sich u.a. bezüglich des AFM-Bereichs, der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und erwartungsgemäß des Hall-Koeffizienten. Die antiferromagnetische Phase scheint „stabiler“ in elektron-dotierten HTSL zu sein. Ein möglicher Grund könnte eine stärkere Lokalisierung der Ladungsträger zu sein. Außerdem könnte die

¹¹Eine Ausnahme ist supraleitendes, undotiertes $\text{La}_{2-x}\text{RE}_x^{3+}\text{CuO}_4$ in der T'-Struktur [140]

Wechselwirkung übernächster Nachbarn bei e^- -dotierten Kupraten die AFM-Phase bevorzugen [127]. Die elektrische Leitfähigkeit e^- -dotierter HTSL weist eine zum Quadrat der Temperatur proportionale Leitfähigkeit auf, während (zumindest optimal und unterdotierte) HTSL mit Loch-Leitung eine lineare Abhängigkeit zeigen. Im Fall der Lochleitung wird davon ausgegangen, dass Cu zweifach positiv geladen im $3d^9$ Zustand vorliegt. Ein „Loch“, das sich bei einem benachbarten O der CuO_2 Ebene aufhält, kann sich über dem Cu-Atom benachbarte O-Atome um das zentrale Cu-Atom bewegen. Die Spins der Ladungsträger kombinieren sich zu einem Spin-Singlett (Zhang-Rice-singlet [153]). Dieses kann sich von einem Cu-Platz zu benachbarten Cu-Plätzen bewegen. Diese Situation ist unterschiedlich zu derjenigen in elektron-dotierten Kupraten, wo ein Cu^{1+} im $3d^{10}$ Zustand vorliegt. Dieser Zustand kann sich zum Zhang-Rice-Singlett analog von Cu-Platz zu Cu-Platz bewegen.

Wichtig ist die Rolle des nichtstöchiometrischen Sauerstoffs. Aufgrund seiner hohen Elektronegativität wirkt er stark attraktiv für negative Ladung und hat somit vermutlich einen großen Einfluss auf die Ladungsträgerverteilung im Kristall. Es ist aus dieser Arbeit bekannt, dass die behandelten 2-1-4 Kuprate nur nach einem sich dem Syntheseprozess anschließenden Reduktionsprozess bei hohen Temperaturen im Vakuum überhaupt erst supraleitendes Verhalten zeigen können. Außerdem ist bekannt, dass eine Abweichung der Sauerstoff-Stöchiometrie um ein Prozent Supraleitung zerstören kann [131].

Ein Phänomen, das in loch- und elektron-dotierten HTSL auftritt ist das *Pseudogap*, eine Abnahme im Anregungsspektrum der elektronischen Zustände, ähnlich der supraleitenden Energielücke, die sich jedoch nicht (im Gegensatz zu derjenigen der Supraleitung) durch das Anlegen eines externen Magnetfelds schließt [148]. Diese Lücke wird bisher nur mit unterdotierten HTSL in Verbindung gebracht, weist wie viele Energielücken von HTSL eine d-Wellen Symmetrie auf, was die Vermutung nahe legt, dass ein Zusammenhang zwischen Supraleitung und Pseudogap existiert. Details eines solchen sind jedoch bisher unbekannt.

Durch die Verwandtschaft zu Mott-Isolatoren ist zu erwarten, dass die superfluide Dichte, also die Dichte der an der Supraleitung beteiligten Ladungsträger, im Vergleich zu BCS-Supraleitern gering ist. Sie verschwindet bei abnehmender Dotierung. Ein weiterer Unterschied ist die Symmetrie des Ordnungsparameters $|\psi|^2$ bzw. der Energielücke Δ . Diese hat in konventionellen Supraleitern s-Wellen Symmetrie (vgl. Gl. 2.102), während in HTSL im Allgemeinen eine d-Wellen Symmetrie vorherrscht.

Die Frage ist also, welcher Wechselwirkungs-Mechanismus in HTSL für die Ausbildung der Supraleitung verantwortlich ist. Einer, der alle Phänomene erklären kann, ist zur aktuellen Stunde noch nicht bekannt. Diskutiert werden unterschiedliche Möglichkeiten. Eine betrifft einen „spin-liquid state“ in einem verhinderten AFM-Zustand [135] , [8], eine andere betrifft dotierte Ladungsträger, die mit Spinonen (diese tragen Spin $\frac{1}{2}$, aber keine Ladung) zu boso-

nischen Anregungen (Holon, trägt Ladung, aber keinen Spin) kombinieren. Damit wären Spin und Ladung entkoppelt [67]. Eine wiederum andere Möglichkeit ist die „Slave-Boson“-Theorie für Antiferromagnetismus in CuO_2 -Ebenen [5]. Es gibt Versuche, die „mean field“-theory anzuwenden [72]. [48] beschreibt eine Eichfeld-Theorie (gauge-field theory) im t-J Modell. Danach könnten Phasen-Freiheitsgrade des „mean fields“ als $U(1)$ Eichfeld A_i betrachtet werden.

2.3.3 214-HTSL

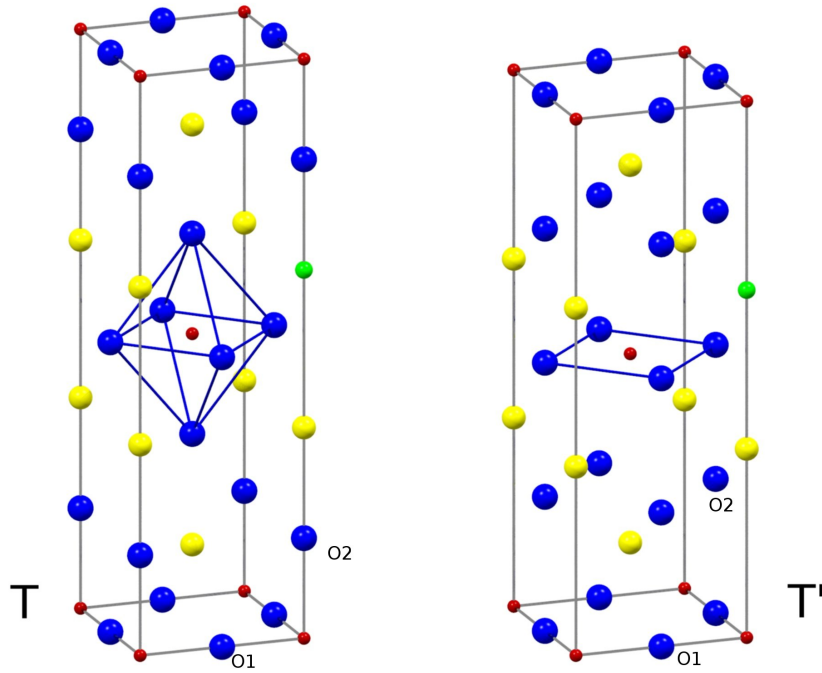


Abbildung 2.7: links: T-Struktur, rechts: T'-Struktur. Der Unterschied liegt in der Position der O_2 -Atome (blau). Dadurch ergibt sich eine oktaedrische Sauerstoffumgebung der Cu-Atome (rot) für die T-Struktur, während die nächsten Nachbarn der Cu-Atome in der T'-Struktur die O_1 -Atome (blau) der CuO_2 -Ebenen sind (Größe der einzelnen Atome sind *nicht* maßstabsgerecht gezeichnet).

Die in dieser Arbeit behandelten Kupratsupraleiter sind zum überwiegenden Teil so genannte 2-1-4 Verbindungen. Diese Bezeichnung stützt sich auf die Stöchiometrie des Mott-Isolators $\text{La}_2\text{Cu}_1\text{O}_4$ als Ausgangsmaterial, aus dem die Typ II Supraleiter durch (Elektron-) Dotierung mit Cer hervorgehen: $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Abb. 2.7 zeigt zwei wesentliche Kristallstrukturen, die mit der genannten Stöchiometrie vereinbar sind. Links zu sehen ist eine Einheitszelle der so genannten T-Struktur (K_2NiF_4 -Typ), rechts die der so genannten T'-Struktur (Nd_2CuO_4 -Typ). Beide unterscheiden sich in den Kantenlängen und den Volumina der kanonischen Einheitszellen und in der Position des sog. O_2 -Sauerstoffs. Während die O_1 -Position diejenige der

Sauerstoffatome der CuO₂-Ebenen ist, kommt die O₂-Position bei der T-Struktur auf den langen Quaderkanten zu liegen. Bei der T'-Struktur ist sie in den langen Seitenflächen angesiedelt. Entsprechend sind die Cu-Atome (rot) der T-Struktur vom Sauerstoff oktaedrisch koordiniert, die der T'-Struktur dagegen vierfach, was an den Cu-Atomen im Zentrum der Einheitszellen skizziert ist.

Der Sauerstoffumgebung der Cu-Atome folgt die Kristallfeldaufspaltung: Die Cu 3d-Elektronen sehen in beiden Fällen die nichtkubische Symmetrie der Elektronendichte der sie umgebenden Atome. Dadurch wird die Energieentartung aufgehoben: Die Elektronen der Orbitale $3d_{x^2-y^2}$ und $3d_{z^2-r^2}$ bilden das energetisch höher liegende e_g -Band, die Orbitale $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{zy}$ bilden das niedriger liegende t_{2g} -Band. Analog folgt die Jahn-Teller-Verzerrung am Cu-Platz: durch die nicht zylindersymmetrische Elektronenverteilung werden die weiter außen liegenden Orbitale durch die Coulombabstoßung der Umgebungselektronen energetisch erhöht, diejenigen näher an der z- Achse lokalisierten werden erniedrigt (vgl. hierzu auch Abb. 2.12). Weiteres zum Jahn-Teller-Effekt in Cu^{2+} -Ionen siehe [130].

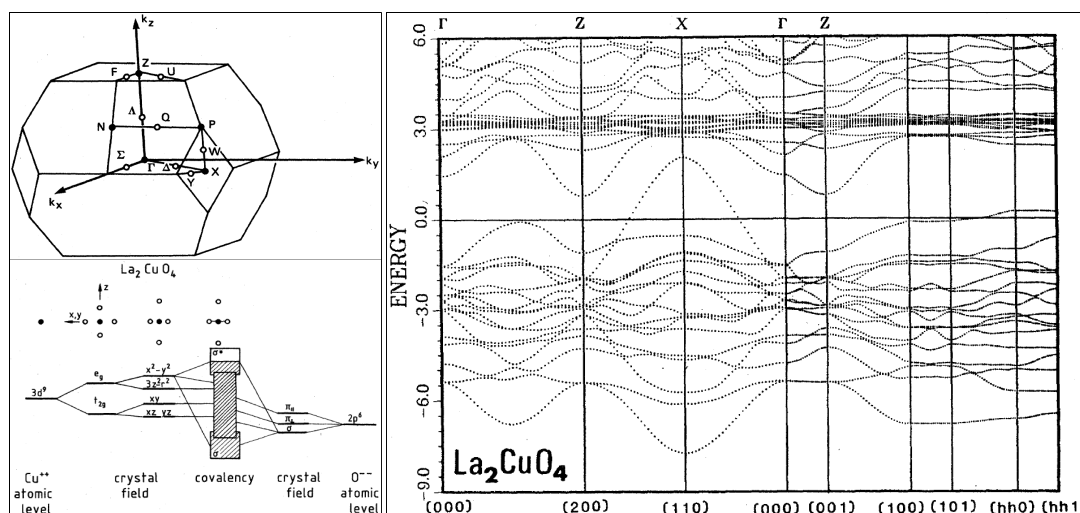


Abbildung 2.8: Links unten: Schematische Darstellung der Energieniveaus der Cu-3d Bänder (aus [28]). Rechts: Berechnete Bandstruktur von La_2CuO_4 . Links oben: Erste Brillouin-Zone des tetragonalen Gitters von LCO (beide aus [106])

Abb. 2.8 zeigt (links oben) die erste Brillouin-Zone von La_2CuO_4 (LCO) und (links unten) die schematische Darstellung der Energieniveaus der Cu 3d-Bänder, in der die Aufspaltung und die relative Lage der einzelnen Orbitale eingezeichnet sind, die mit den benachbarten Sauerstoffatomen eine Bindung eingehen. Rechts in der Abbildung zu sehen ist eine Vielzahl berechneter Energieniveaus in Abhängigkeit von ausgezeichneten Richtungen reziproker Wellenvektoren.

Die Wellenfunktionen der d-Elektronen haben folgende Form:

$$d_{3z^2-r^2} = |l = 2, m = 0\rangle \propto \frac{2z^2 - x^2 - y^2}{r^2}, \quad (2.113)$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|l = 2, m = 2\rangle + |l = 2, m = -2\rangle) \propto \frac{x^2 - y^2}{r^2}, \quad (2.114)$$

$$d_{xy} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(|l = 2, m = 2\rangle - |l = 2, m = -2\rangle) \propto \frac{xy}{r^2}, \quad (2.115)$$

$$d_{yz} = -\frac{1}{i\sqrt{2}}(|l = 2, m = 1\rangle + |l = 2, m = -1\rangle) \propto \frac{yz}{r^2} \text{ und} \quad (2.116)$$

$$d_{zx} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|l = 2, m = 1\rangle - |l = 2, m = -1\rangle) \propto \frac{zx}{r^2}. \quad (2.117)$$

$$(2.118)$$

Dabei bilden die zwei Zustände $d_{3z^2-r^2}$ und $d_{x^2-y^2}$ die e_g Zustände, während die drei d_{xy} , d_{yz} und d_{zx} die t_{2g} Zustände bilden. Diese 5 Zustände sind *keine* Eigenzustände der Drehimpulsoperatoren (s. Kapitel 2.5)!

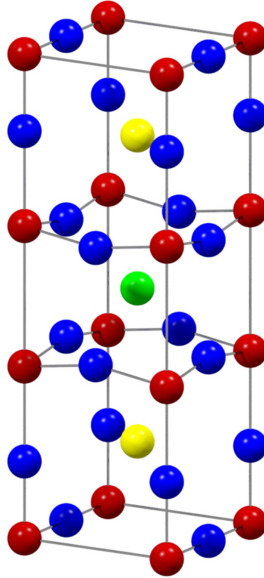


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Einheitszelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$. Verglichen mit Abb. 2.7 zeigt sich hier für δ hinreichend groß, dass Cu-Atome (rot) ebenfalls von Sauerstoffatomen (blau) oktaedrisch koordiniert sein können. Dann nämlich, wenn nichtstöchiometrischer Sauerstoff in der Grundfläche der Einheitszelle eingelagert ist.

Die „grünen“ Atome in Abb. 2.7 symbolisieren Ce-Atome, welche an La-Gitterplätzen positioniert sind. Ihr Radius beeinflusst analog zur Vegardschen Regel in Legierungen die c-Achse der Einheitszelle. Analog ist je nach Verhältnis der Ionenradien von seltener Erde und Dotierung

entweder die T-, oder die T'-Struktur thermodynamisch (also energetisch) bevorzugt. 2-1-4 Verbindungen mit Neodym liegen in der T'-Struktur vor, während La_2CuO_4 die T-Struktur bevorzugt [91].

Werden nun La-Ionen durch Ce-Ionen ersetzt, so ergibt sich rechnerisch (und unter Vernachlässigung der Wirkung des Sauerstoffs im Kristall) eine Elektron-Dotierung, da pro Cer-Atom ein zusätzliches Leitungselektron verfügbar ist. Zur Valenz von Ce in $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (LCCO) s. [141]. Entsprechend wäre $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ein typischer Vertreter loch-dotierter Kuprate¹². Wie schon bereits erwähnt, zeigen loch-dotierte HTSL eine im Wesentlichen lineare Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands; e^- -dotierte dagegen eine quadratische. Nach [139] ergibt sich folgende Abhängigkeit:

$$\rho(T) = \rho_0 + A_{ee}T^2 \quad (2.119)$$

für $T_c < T < T_x$, wobei T_x die Temperatur ist, ab der das Material 3-dimensionales Verhalten (im Gegensatz zum 2-dimensionalen Verhalten der CuO_2 -Ebenen zeigt. $A_{ee} = \frac{2m^2k_b}{e^2\hbar T_F}$ ist eine Materialkonstante. Die Abhängigkeit des Hall-Koeffizienten und des spezifischen Widerstands von der Sauerstoff Reduzierung (vgl. Kapitel 3.1.2) ist in [132] behandelt.

Als typischer Vertreter von HTSL mit CuO_2 -Ebenen weist der supraleitende Ordnungsparameter bzw. die Energielücke eine d-Wellen Symmetrie auf [87].

Zum Vergleich von 2-1-4 Kupraten mit anderen HTSL ist in Abb. 2.9 die Einheitszelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ (YBCO-123) gezeigt. Diese Kristallstruktur ist komplizierter als die der 2-1-4 Kuprate. Außerdem sind die CuO_2 -Ebenen durch verschiedene Spacer-Atome getrennt und verbeult: Cu-Atome und O-Atome liegen nicht exakt in einer Ebene. Zählt man alle nominellen positiven und negativen Ionenladungen von $\text{Y}^{3+}\text{Ba}_2^{2+}\text{Cu}_3^{2+}\text{O}_7^{2-}$ zusammen, so erhält man 13 positive und 14 negative, was zeigt, dass die nominellen Ladungen nicht der realen Situation entsprechen. An dieser Struktur wird deutlich, warum es sich anbietet, HTSL möglichst einfachen Aufbaus zu untersuchen.

Die Tabellen 2.1 (T-Struktur bzw. T'-Struktur) bzw. 2.2 (YBCO-123) enthalten die numerischen Details der genannten Einheitszellen.

¹²Das Teilweise ersetzen von La^{3+} durch Ca^{2+} , Sr^{2+} oder Ba^{2+} in La_2CuO_4 in der K_2NiF_4 -Struktur (T-Struktur) führte zur Entdeckung der ersten HTSL [11].

	T-Phase	T'-Phase
Material	La ₂ CuO ₄ (KW05)	Nd ₂ CuO ₄
Raumgruppe	I 4/M M M	I 4/M M M
Gittertyp	K ₂ NiF ₄ -Typ	Nd ₂ CuO ₄ -Typ
Einheitszelle (<i>a b c</i>), Å	(3.781 3.781 13.137), 187.81	(3.941 3.941 12.164), 186.35
Atompositionen	La: (0 0 0.364) Cu: (0 0 0) O _I : (0 0.5 0) O _{II} : (0 0 0.173)	La: (0 0 0.352) Cu: (0 0 0) O _I : (0 0.5 0) O _{II} : (0 0.5 0.25)

Tabelle 2.1: Unterschied zwischen T- und T'-Struktur. Beide besitzen dieselbe Raumgruppe und dieselben Positionen für Cu- und O_I-Atome. Das Röntgenbeugungsbild ermöglicht trotzdem eine eindeutige Unterscheidung (s. Abb. 4.20).

	YBCO
Material	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}
Raumgruppe	P M M M
Gittertyp	orthorhombisch
Einheitszelle (<i>a b c</i>), Å	(3.823 3.887 11.68), 173.57
Atompositionen	Y: (0.5 0.5 0.5) Ba: (0.5 0.5 0.184) Cu _I : (0 0 0) Cu _{II} : (0 0 0.355) O _I : (0 0.5 0) O _{II} : (0.5 0 0.379) O _{III} : (0 0.5 0.379) O _{IV} : (0 0 0.159)

Tabelle 2.2: YBCO Einheitszelle

2.4 Magnetismus

Im MKS-System lautet der Zusammenhang zwischen Magnetfeld (oder auch magnetische Feldstärke) \mathbf{H} , definiert durch das Drehmoment, das ein magnetischer Dipol in ihm erfährt (Einheit: $\frac{\text{A}}{\text{m}}$), magnetischer Induktion (auch: magnetische Flussdichte, definiert über: $d\Phi = \mathbf{B}d\mathbf{A}$) \mathbf{B} (Einheit: 1 Tesla, $T = 1 \frac{\text{Vs}}{\text{m}^2}$), und Magnetisierung, d.h. magnetisches Moment pro Volumeneinheit, \mathbf{M} (in $\frac{\text{A}}{\text{m}}$):

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}. \quad (2.120)$$

Die Proportionalitätskonstante μ_0 ist die Permeabilität des Vakuums, eine Naturkonstante. In isotropen, linearen Medien ist die Magnetisierung ein Skalar und proportional zum Magnetfeld:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}, \quad (2.121)$$

wobei die Proportionalitätskonstante χ die magnetische Suszeptibilität¹³ ist. Im CGS-System lautet der Zusammenhang:

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} - 2\pi\mathbf{M}. \quad (2.122)$$

1 Oe(rstedt) (der magnetischen Feldstärke) entspricht $\frac{10^3}{4\pi} \frac{\text{A}}{\text{m}}$, 1 G(auß) (der magnetischen Induktion) entspricht 10^{-4} T und $1 \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$ (der Magnetisierung) entspricht¹⁴ $10^3 \frac{\text{A}}{\text{m}}$. In der Literatur werden die Begriffe Magnetfeld und magnetische Induktion oft synonym verwendet. Insbesondere im CGS-System bei einer mikroskopischen Betrachtung (d.h. beteiligte Teilchen bewegen sich durch den leeren Raum und sehen nur äußere Felder) ist dies eine gültige, das Rechnen vereinfachende Rechtfertigung. Je nach Verhalten von χ unterscheidet man zwischen *diamagnetischem* ($\chi < 0$) und *paramagnetischem* ($\chi > 0$) Verhalten.

2.4.1 Diamagnetismus

Der Hamiltonoperator wird zur Berücksichtigung der Bewegungen von Elektronen im Magnetfeld um folgenden Summanden erweitert [66]:

$$H' = \frac{i\hbar}{2mc}(\nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla) + \frac{e^2}{2mc^2}A^2. \quad (2.123)$$

Diese Erweiterung kann normalerweise als kleine Störung behandelt werden. Das Magnetfeld (hier O.B.d.A. in z -Richtung) ist durch folgendes Vektorpotenzial:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}yB \\ \frac{1}{2}xB \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.124)$$

gegeben. Damit wird (2.123) zu:

$$H' = \underbrace{\frac{i\hbar B}{2mc} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)}_{\propto L_z \Rightarrow \text{Paramagnetismus}} + \underbrace{\frac{e^2 B^2}{8mc^2} (x^2 + y^2)}_{\text{ergibt Diamagnetismus}}. \quad (2.125)$$

Der zweite Summand (proportional zu B^2) ergibt nach Störungstheorie erster Ordnung einen Beitrag

$$E' = \frac{e^2 B^2}{12mc^2} \langle r^2 \rangle \quad (2.126)$$

¹³Im anisotropen Fall ist χ ein Tensor zweiter Stufe.

¹⁴Damit ist das emu als CGS-Einheit des magnetischen Moments gegeben; analog zum MKS-System sind die Einheiten Oe und $\frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$ nominell vertauschbar.

mit dem diamagnetischen Moment

$$\mu = -\frac{e^2 \langle r^2 \rangle}{6mc^2} B. \quad (2.127)$$

Ein negatives magnetisches Moment bedeutet eine negative Magnetisierung. Somit ist $\chi < 0$. Supraleiter sind, solange $H < H_{c1}$ ist, Beispiele für perfekte Diamagneten (vgl. z. B. Abb. 4.14). Abgesehen davon ist die oben gezeigte Rechnung von allgemeiner Bedeutung; jede (baryonische) Materie zeigt einen diamagnetischen Beitrag, der aber durch andere Effekte überlagert sein kann.

2.4.2 Paramagnetismus

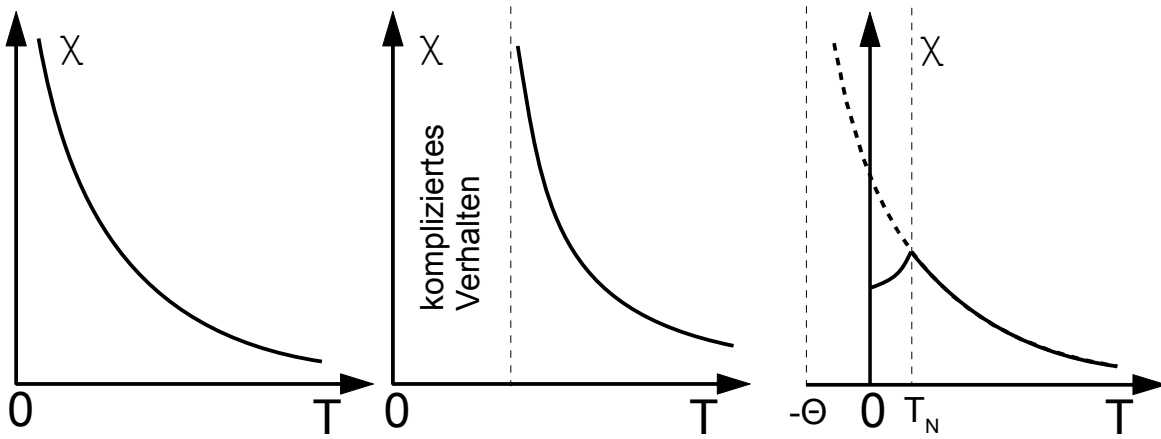


Abbildung 2.10: Schematischer Verlauf der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$. Links: Paramagnetismus, mitte: Ferromagnetismus, rechts: Antiferromagnetismus (nach [66]). Im Fall von Ferromagnetismus bezeichnet die gestrichelte Linie die Curie-Temperatur T_C , im Fall von Antiferromagnetismus heißt die Übergangstemperatur T_N (Néel-Temperatur).

Als Beispiel sei ein System N nicht miteinander wechselwirkender (z. B. Elektronen-) Spins genannt. Durch Wechselwirkung der Spins mit einem äußeren Magnetfeld der Stärke B erhält man ein *Zwei-Niveau-System*, deren Besetzung N_1, N_2 nach Boltzmann gegeben ist durch:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp\left\{\frac{\mu B}{k_B T}\right\}}{\exp\left\{\frac{\mu B}{k_B T}\right\} + \exp\left\{\frac{-\mu B}{k_B T}\right\}} \quad \text{bzw.} \quad (2.128)$$

$$\frac{N_2}{N} = \frac{\exp\left\{\frac{-\mu B}{k_B T}\right\}}{\exp\left\{\frac{\mu B}{k_B T}\right\} + \exp\left\{\frac{-\mu B}{k_B T}\right\}}. \quad (2.129)$$

Die resultierende Magnetisierung bei N Atomen pro Volumeneinheit ist dann [66]:

$$M = (N_1 - N_2)\mu = N\mu \tanh \left\{ \frac{\mu B}{k_B T} \right\}. \quad (2.130)$$

Die allgemeinere, die Energieniveaus eines Atoms im Magnetfeld mit Gesamtdrehimpuls \mathbf{J}^{15} , welche in m_J nicht mehr entartet sind ¹⁶, betreffende Rechnung ergibt bei $2J+1$ äquidistanten Niveaus eine Magnetisierung:

$$M = NgJ\mu_B \underbrace{\left(\frac{2J+1}{2J} \operatorname{ctnh} \frac{(2J+1) \frac{gJ\mu_B B}{k_B T}}{2J} - \frac{1}{2J} \operatorname{ctnh} \frac{\frac{gJ\mu_B B}{k_B T}}{2J} \right)}_{\text{Brillouin-Funktion}}. \quad (2.131)$$

Dabei ist $g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$ der *Landé-Faktor* und μ_B das *Bohrsche Magneton* (das magnetische Moment eines freien Elektrons). Durch Näherung erhält man:

$$M = \underbrace{\frac{Ng^2(J(J+1))\mu_B^2}{3k_B}}_C \frac{1}{T} \Rightarrow \chi(T) = \frac{C}{T}, \quad (2.132)$$

also eine reziproke Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität. Die Proportionalitätskonstante C heißt *Curie-Konstante*. Durch den Spin der Elektronen oder ihr Bahndrehmoment bewirktes paramagnetisches Verhalten ist bei:

- Atomen, Molekülen und Gitterfehlstellen mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen mit folglich nicht verschwindendem Gesamtspin,
- freien Atomen und Ionen mit teilweise gefüllten inneren Schalen (Übergangselemente, seltene Erden, Aktiniden),
- aber auch bei einigen wenigen Verbindungen mit einer geraden Anzahl von e^- . (Bsp.: O_2) oder Metallen

zu finden. Alle drei Graphen in Abb. 2.10 zeigen paramagnetisches Verhalten mit Unterschieden bezüglich der Temperaturabhängigkeit von χ .

Ferromagnetismus

Ferromagnetismus ist eine Form des Paramagnetismus, bei der unterhalb der *Curie-Temperatur* T_C ohne Einwirkung eines äußeren Felds eine Magnetisierung auftritt. Bei T_C ist die Suszepti-

¹⁵Es sei an Abschnitt 2.1.2 erinnert; zum Magnetismus tragen Summen aus Spin-Momenten und Bahndrehimpulsmomenten bei.

¹⁶ $U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = m_J g \mu_B B$ mit $m_J = -J, -J+1, \dots, J$ (*Zeemann-Effekt*)

bilität singulär. Zu höheren Temperaturen hin nimmt sie ab. Dieses Verhalten ist in Abb. 2.10 (Mitte) skizziert. Die Suszeptibilität unterscheidet sich damit von „normalem“ paramagnetischem Verhalten durch einen um die Curie-Temperatur zu höheren Temperaturen verschobenen Verlauf:

$$\chi = \frac{M}{B} \propto \frac{1}{T - T_c} \quad (T > T_c). \quad (2.133)$$

T_C ist nicht zu verwechseln mit der Sprungtemperatur von Supraleitern. Eine ohne äußeres Feld vorhandene Magnetisierung führt zu dem Schluss, dass eine *Wechselwirkung der Spins* selbst (die Austauschwechselwirkung) vorhanden sein muss, die die Spins in Domänen (den *Weißschen Bezirken*) parallel ausrichtet. Die Situation ist also komplexer, als im ausschließlich paramagnetischen Fall, der ohne solche Wechselwirkungen erklärt werden kann. Auf mögliche Mechanismen wird in Kap. 2.5 eingegangen. Die ferromagnetische Ausrichtung der Spins hängt von ihrer Vergangenheit ab. Sie zeigt eine Hysterese (vgl. z.B. Abb. 5.11).

Antiferromagnetismus

Ein Sonderfall des *Ferrimagnetismus*, der eine Spinanordnung beschreibt, bei der die Spins einer Gruppe von Gitterplätzen antiparallel zu denjenigen einer zweiten Gruppen von Gitterplätzen ausgerichtet ist, ist die *antiferromagnetische* Ordnung, die sich dadurch auszeichnet, dass das magnetische Moment beider Gruppen gleich groß ist¹⁷. Es gibt also eine Ordnung der Spins, jedoch ohne makroskopische Magnetisierung. In der Molekularfeldnäherung ($T_N \propto C$) ergibt sich die Suszeptibilität für Temperaturen oberhalb der *Néel-Temperatur* T_N , der kritischen Temperatur des Antiferromagnetismus, zu

$$\chi(T) = \frac{2C}{T + T_N}, \quad (2.134)$$

wobei C die Curie-Konstante ist. Der Temperaturverlauf der antiferromagnetischen Suszeptibilität ist in Abb. 2.10 (rechts) gezeigt.

2.5 Magnetismus in Doppelperowskiten

Abb. 2.11 zeigt die kanonische primitive Einheitszelle einer Doppelperowskitstruktur $A_2BB'O_6$. Sie setzt sich zusammen aus zwei aneinander gereihten Würfeln einer normalen Perowskitstruktur. Hier symbolisieren die grünen Kugeln die Atome der Sorte A. Die beiden Atome B und B' sind als rote bzw. gelbe Kugeln gezeichnet. Die blauen Kugeln stellen die Sauerstoffatome dar. Kennzeichnend für die Perowskitstruktur sind die Koordinationszahlen: Die „roten“ bzw.

¹⁷Mittels Neutronenstreuung kann diese Spinanordnung beobachtet werden.

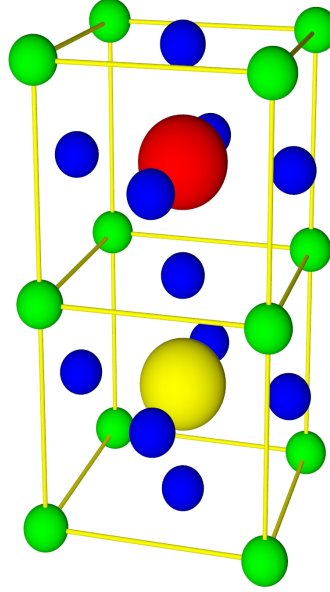


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Einheitszelle einer Doppelperowskitstruktur $A_2BB'O_6$, aufgebaut aus zwei aufeinander gestellten Perowskit-Einheitszellen.

„gelben“ Atome sind sechsfach koordiniert (hier sind sie vom Sauerstoff umgeben; der Abstand der Atompositionen beträgt eine halbe Kantenlänge); die „grünen“ Atome sind zwölfmal koordiniert (ebenfalls von den Sauerstoffatomen; der Abstand der Atompositionen beträgt eine halbe Flächendiagonale). Die Atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht im selben Maßstab verkleinert. Insbesondere die Sauerstoffatome sind zu klein dargestellt.

Für die spätere Diskussion der Ergebnisse von Bedeutung ist in diesem Zusammenhang der sog. *Toleranz-Faktor*:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + r_O)}. \quad (2.135)$$

r_A und r_O sind die Radien der Atome A bzw. O. Im Falle von Doppelperowskiten bietet es sich an, als Radius der unterschiedlichen Atome B und B' das arithmetische Mittel zu bilden. Das ist bezeichnet durch die eckige Klammer. Die Atomradien sind z.B. aus [125] bekannt.

Abb. 2.12 zeigt eine schematische Darstellung der Energieverhältnisse der 3d-Elektronen in Sr_2FeMoO_6 aus [124]. Demnach liegt die Fermienergie in dem Subband, das die Fe 3d- t_{2g} Elektronen (links) mit den Mo 4d- t_{2g} Elektronen (rechts) und den O 2p $_{\pi}$ Elektronen (mitte) bilden. Die Pfeile geben die Spinrichtung¹⁸ an. Die gestörte Kristallsymmetrie bewirkt eine energetische Aufspaltung (Kristallfeldaufspaltung $10Dq$) in e_g und t_{2g} Subbänder. Dabei ist

¹⁸Genauer gesagt die z-Komponente des Erwartungswerts des Spins in Einheiten von \hbar .

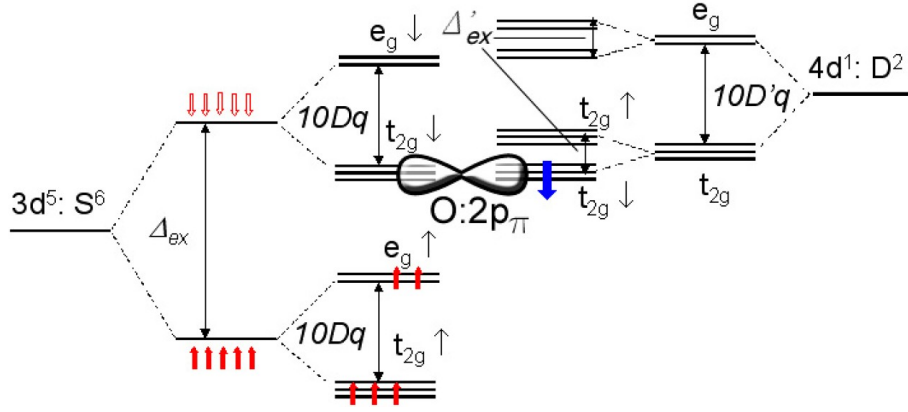


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Energieniveaus der 3d-Elektronen von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) (aus [124] nach Rechnungen von [70]). Erläuterungen siehe Text.

Dq das Produkt aus Dielektrischer Verschiebung und negativer Elektronenladung (also der Elementarladung) im Kristall an den jeweiligen Atompositionen.

„Spin-down-“ $|\uparrow\rangle$ und „Spin-up“ $|\downarrow\rangle$ Zustände sind durch eine starke Austauschwechselwirkung ($\Delta_{\text{ex}} \approx 3 \text{ eV}$ beim Eisen) getrennt (*high spin* Konfiguration). Dies ist auch der Fall bei $\text{BB}' = \text{FeRe}$ [150], [69].

Die Symmetrie der Wellenfunktionen der diese Subbänder bildenden Orbitale sind grafisch in Abb. 2.5 und analytisch in den Gleichungen 2.113 bis 2.117 gezeigt. Zu beachten ist, dass diese Wellenfunktionen nicht die Eigenfunktionen der Drehimpulsoperatoren sind. Dies wäre auch gar nicht möglich, denn ihre Zahl stimmt nicht überein. Die Impulsoperatoren L_x , L_y und L_z sind Linearkombinationen dieser Wellenfunktionen. In der Matrixdarstellung zu dieser Basis

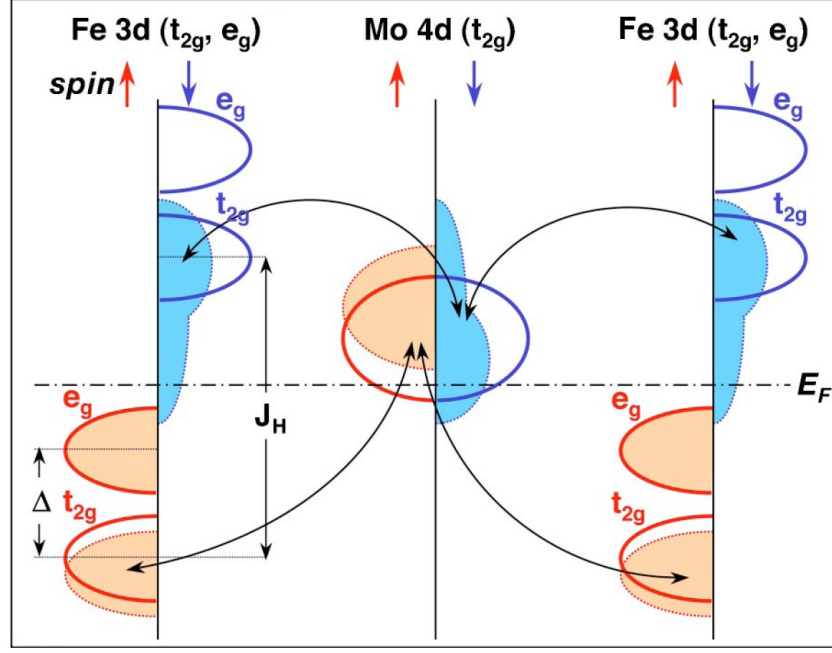


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Mechanismus, der in A_2FeMoO_6 Doppelperowskiten zu Ferrimagnetismus führt (aus [105]). Das Mo-Leitungsband (rote bzw. blaue „dicke“ Kurve) liegt in etwa zwischen den Spin-up und Spin-down Bändern der Fe-Atome. Eine vollständige Spinpolarisation der (eigentlich unmagnetischen) Mo-Atome erfolgt dadurch, dass die Spin-up Zustände durch die Fe-Mo-Wechselwirkung vollständig über die Fermienergie gehoben werden, während weiterhin Spin-down Zustände unterhalb der Fermienergie vorhanden sind.

haben sie (in Einheiten von \hbar) folgende Form:

$$L_x = \begin{pmatrix} d_{xy} \\ d_{zx} \\ d_{xy} \\ d_{x^2-y^2} \\ d_{3z^2-r^2} \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3}i & -i \\ 0 & 0 & i & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3}i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{xy} \\ d_{zx} \\ d_{xy} \\ d_{x^2-y^2} \\ d_{3z^2-r^2} \end{pmatrix} \quad (2.136)$$

$$L_y = \begin{pmatrix} d_{xy} \\ d_{zx} \\ d_{xy} \\ d_{x^2-y^2} \\ d_{3z^2-r^2} \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3}i & -i \\ i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{3}i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{xy} \\ d_{zx} \\ d_{xy} \\ d_{x^2-y^2} \\ d_{3z^2-r^2} \end{pmatrix} \quad (2.137)$$

$$L_z = \begin{pmatrix} d_{xy} \\ d_{zx} \\ d_{xy} \\ d_{x^2-y^2} \\ d_{3z^2-r^2} \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0 & i & 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2i & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{xy} \\ d_{zx} \\ d_{xy} \\ d_{x^2-y^2} \\ d_{3z^2-r^2} \end{pmatrix} \quad (2.138)$$

Abb. 2.13 veranschaulicht, wie nach [119] die ferrimagnetische Kopplung in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ zustande kommt. Zur Übertragbarkeit auf andere Verbindungen s. u. links und rechts in der Abb. sind die Zustandsdichten der $3d\ t_{2g}, e_g$ Bänder (Abszisse) gegenüber der Energie (Ordinate) aufgetragen. Erklärt ist die Situation in [105]: Die gestrichelte Linie bezeichnet die Fermienergie. In der Mitte ist die Zustandsdichte der Mo $4d\ t_{2g}$ Bänder (die zusammen das Leitungsband bilden) gezeigt; die e_g -Bänder sind energetisch so weit abgesenkt, dass sie außerhalb des gezeigten Bereichs liegen. In allen drei Fällen ist jeweils links der Spin-up Zustand (rot) und rechts der Spin-down Zustand (blau) skizziert. Die dicken Kurven geben die Dichten ohne die Wechselwirkung durch Delokalisation durch „Hüpfprozesse“ (s. Gl. 2.72) an. Die Unschärferelation¹⁹ führt praktisch dazu, dass Elektronen Zustände energetisch bevorzugen, die ihnen mehr „Freiraum“ in der Wahl des Aufenthaltsorts lassen. Durch „Hüpfen“ zwischen benachbarten Gitterplätzen gewinnen sie an kinetischer Energie. Aber weniger, als sie durch diese Art von Delokalisierung verlieren²⁰. Diese Wechselwirkung bewirkt eine Verschiebung der Zustandsdichten. Die berechneten Zustandsdichten, bei denen diese Wechselwirkung berücksichtigt ist, ist in der Abbildung durch die mit Farbe ausgefüllten Kurven angedeutet. Die Hüpfwechselwirkung führt zu einer endlichen Kopplung zwischen Zuständen gleicher Symmetrie und gleichen Spins (angedeutet durch die schwarzen Pfeile).

Effektiv verschmieren die $|\downarrow\rangle$ -Zustände von Eisen und werden teilweise unter die Fermienergie verschoben; die $|\downarrow\rangle$ -Zustände von Molybdän verschmieren ebenfalls. Die $|\uparrow\rangle$ -Zustände von Molybdän werden über die Fermienergie verschoben. Die Spins der für sich unmagnetischen Mo Atome sind zu 100% *spinpolarisiert*. Diese Hüpfprozesse stellen effektiv eine Hybridisierung der beteiligten Orbitale dar. Der Effekt ist um so größer, je stärker die Hybridisierung ausgeprägt ist. Die Hybridisierung hängt vom räumlichen Überlapp der Orbitale ab. Die Überlapp wiederum hängt trivialerweise von der Position und der räumlichen Ausrichtung der Atome dar. Damit ist also ein Zusammenhang zwischen der Ausbildung magnetischer Eigenschaften und der Geometrie der Gitterstruktur (z. B. dem Toleranzfaktor) von $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) gegeben.

Nun stellt sich die Frage, in wie weit diese Überlegungen auf andere Verbindungen übertragbar ist. Man kommt zu dem Schluss [119], dass dieser Mechanismus in Doppelperowskiten immer dann wirken kann, wenn das Leitungsband des nichtmagnetischen Atoms (hier: des Mo-Atoms) energetisch zwischen den Spin-up und Spin-down Bändern des magnetischen Atoms (hier: des Fe-Atoms) liegt. Dies trifft insbesondere auf Verbindungen der vorliegenden Arbeit, nämlich A_2FeReO_6 (A=Ba, Sr, Ca), zu.

Einen Überblick über die Eigenschaften von $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ -Doppelperowskiten, die Elemente der

¹⁹Die „Quantenmechanik des Kleinen Mannes“.

²⁰Daher der Begriff „kinetic energy driven mechanism“.

Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ sind und deren Spins der magnetischen B- und nichtmagnetischen B'-Ionen Ferromagnetismus mit hoher Curie-Temperatur bewirken, liefert [124]. Das halbmetallische Sr_2FeReO_6 (SFRO) beispielsweise, das aufgrund der Spin-Polarisation der zum Ladungstransport beitragenden Ladungsträger als geeignetes Material für Spintronik Anwendungen gilt, weist einen großen Tunnelmagnetowiderstand auf [69]. Das Merkmal eines hohen Polarisationsgrades tritt in allen Doppelperowskiten mit $BB'=FeRe$ auf. Während die elektronischen Strukturen von SFMO und SFRO sich sehr ähneln, so unterscheiden sie sich in ihrem Hysterese-Verhalten: Mo-basierte Doppelperowskite sind magnetisch weich (sie weisen eine Koerzitivfeldstärke von lediglich einigen Oe auf [63], während A_2FRO magnetisch hart sind [24] ($H_C(A = Ca) = 3700$ Oe, $H_C(A = Sr) = 2900$ Oe, $H_C(A = Ba) = 1900$ Oe). Weitere Informationen zu diesen Materialien sind u.a. zu finden in: [24], [25], [56], [42], [12], [98], [146], [36], [126], [98], [69], [150].

3 Experimentelle Techniken

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Techniken und Methoden insbesondere zur Herstellung und Charakterisierung von Hochtemperatursupraleitern sowie von magnetischen Doppelperowskiten gezeigt. Nach dem Abschnitt über Molekularstrahlepitaxie folgen:

- Abschnitt 3.2, in dem die Messmethode des spezifischen Widerstands gezeigt wird,
- Abschnitt 3.3, in dem Magnetisierungsmessungen gezeigt werden,
- Abschnitt 3.4 mit seinen Unterabschnitten zu XANES (3.4.3), EXAFS (3.4.4) und XMCD (3.4.5), in denen eben jene Messmethoden vorgestellt werden,
- Abschnitt 3.5, in dem die Nelson-Riley-Methode (3.5.3), Rietvelt-Verfeinerung (3.5.4) und Reflektivitätsmessungen (3.5.5) (alle mittels Röntgenstrahlen zur Strukturbestimmung) vorgestellt werden,
- Abschnitt 3.6, der μ SR-Messungen verdeutlicht, und
- Abschnitt 3.7, in dem die Versuche zur Synthese von Bulk-HTSL beschreiben sind.

3.1 Molekularstrahlepitaxie

Molekularstrahlepitaxie¹ ist das Mittel der Wahl zur Synthese dünner Schichten, wenn die Stöchiometrie *in situ* kontrolliert werden soll. Deren Methode zur Herstellung der in dieser Arbeit behandelten 214-HTSL soll im Folgenden erläutert werden.

3.1.1 Aufbau des verwendeten MBE Systems

Im Prinzip umfasst ein MBE System folgende Komponenten:

¹engl.: Molecular Beam Epitaxy (MBE)

Schematic of MBE system for complex oxides

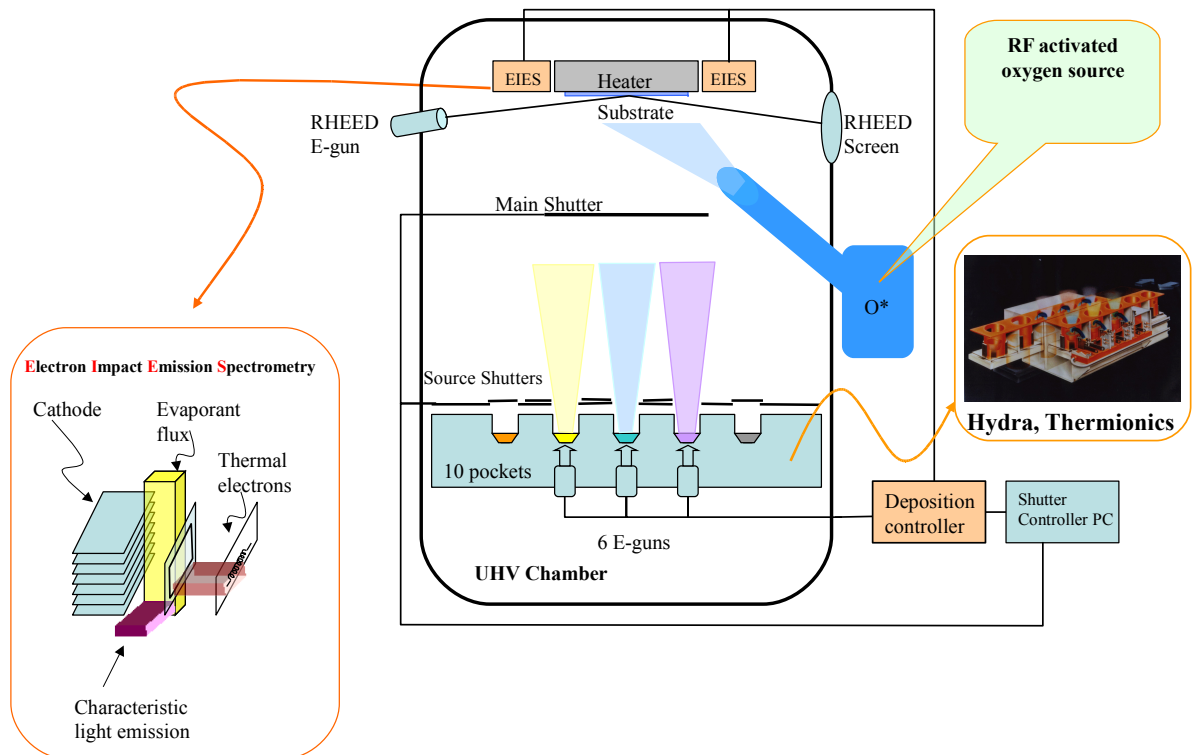


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer MBE-Anlage. Erläuterungen siehe Text (Bild von J. Kurian).

- eine Vorrichtung, um feste chemische Elemente einzeln zu verdampfen und
- einen Ort, an dem die Elemente in der richtigen Stöchiometrie kondensieren können.

Abbildung 3.1 zeigt alle wesentlichen Komponenten der MBE Anlage: Eine UHV²-Kammer, evakuiert von einer TMP³, enthält unten die Verdampfeinheit und oben den Probenhalter mit den Substraten, auf denen die herzustellenden Schichten epitaktisch aufwachsen. Die Verdampfeinheit besteht aus zwei mal 5 Taschen, die die Tiegel mit den zu verdampfenden Elementen aufnehmen, sowie zwei mal drei Elektronenkanonen⁴. Damit ist es möglich, gleichzeitig sechs von zehn verschiedenen Elementen zu verdampfen. Und ein Wechsel von Elementen, ausgewählt aus bis zu 10 verschiedenen, bedarf nicht des Öffnens der UHV-Kammer. Der Probenhalter kann geheizt, in Drehung versetzt, geneigt und durch einen Shutter abgedeckt werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, Sauerstoff in Form

²Ultra-Hoch-Vakuum

³Turbo-Molecular-Pump

⁴engl.: e⁻-guns

- von molekularem Sauerstoff (O_2),
- eines Gemisches aus molekularem Sauerstoff und Ozon ($O_2 + O_3$) und
- eines Gemisches aus molekularem Sauerstoff und Sauerstoff-Radikalen ($O_2 + O^*$)

durch eine Düse an den Ort der Substrate zuzuführen. Reiner Sauerstoff kommt aus der Leitung, Ozon und Sauerstoffradikale werden durch energetische Anregung daraus erzeugt.

Die Anbringen des Substrathalters über den e^- -guns beinhaltet die Gefahr, des Herabfallens der Substrate in dieselben. Jedoch wird eine Kontamination der Substrate durch von den Wänden der Kammer herab fallende Flocken früherer Abscheidungs Vorgänge vermieden.

Die korrekte Stöchiometrie wird durch EIES⁵, Schwingquarze und RHEED⁶-Beobachtung sichergestellt (s. u.).

Zusätzlich zur ständig arbeitenden TMP werden beim Hochfahren des Systems Kälteschilde mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Während der ersten 20 Minuten ist eine TSP⁷ aktiv.

3.1.2 Wachstumsprozess

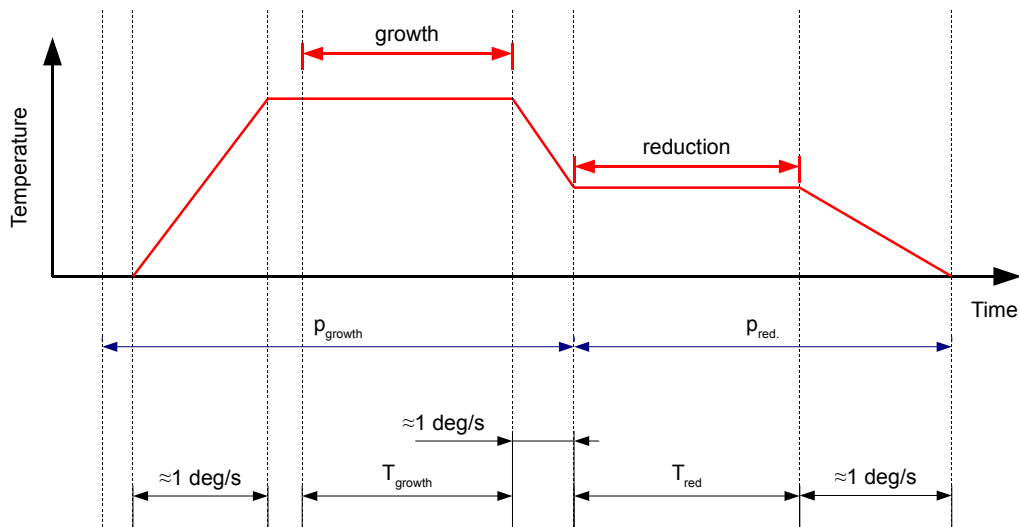


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Ablaufs eines MBE-runs (Erläuterungen siehe Text).

⁵Electron Impact Emission Spectrometry

⁶Reflection High-Energy Electron Diffraction

⁷Titanium Sublimation Pump

Abbildung 3.2 zeigt den zeitlichen Ablauf einer idealen Deposition von 214-Kupraten. Im vorliegenden Fall (LCCO) sind drei e^- -guns in Betrieb (La, Ce, Cu).

Als erstes wird der Sauerstofffluss (kontrolliert durch den Druck in der Kammer p_{growth} bei gleichzeitig arbeitender TMP) über ein Nadelventil eingestellt. Anschließend wird der Probenhalter auf Betriebstemperatur T_{growth} geheizt. Diese Reihenfolge ist wichtig bei der Verwendung von Strontiumtitanat (SrTiO_3 , STO) als Substrat, da sonst übermäßig Sauerstoff daraus entweichen würde. Die Temperatur des Substrathalters wird durch ein Thermoelement geregelt. Sie stimmt jedoch nicht exakt mit der Substrattemperatur überein. Durch ein Pyrometer wird die tatsächliche Probertemperatur (Soll-Wert für nicht zu kleine Dotierungen ca. 700 °C, s. Abbildung 3.3 für LCCO) ermittelt und die Differenz durch Nachstellen der Heizleistung minimiert. Dies muss vor dem Beginn der Deposition erfolgen, da mit einsetzender Beschichtung des Substrats sich dessen Abstrahlcharakteristik ändert. Ist das Substrat auf Soll-Temperatur, so werden die e^- -guns aktiviert. Sind die Verdampfungsraten für jedes Element konstant, so wird der Shutter geöffnet. Der Abscheidungsprozess beginnt.

Der Zusammenhang zwischen Verdampfungsrate und Zunahme der Schichtdicke ist empirisch ermittelt, so dass die Schichtdicke über die Abscheidungsdauer kontrolliert wird. Nach der abgelaufenen Zeit (Abscheidungsrate ca. $3.3 \frac{\text{\AA}}{\text{s}} \approx 20 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$) wird zuerst wieder der Shutter geschlossen, danach die e^- -guns deaktiviert und die Temperatur auf Reduktionstemperatur T_{red} erniedrigt. Erst jetzt wird die Sauerstoffzufuhr geschlossen. Die kontinuierlich laufende TMP evakuiert die Kammer und der Reduktionsprozess beginnt. Nach der für die Reduktion vorgesehenen Zeit t_{red} wird die Heizung des Substrathalters ausgeschaltet. Im Vakuum verweilen die Proben bis der Probenhalter auf etwa 150 °C abgekühlt ist.

Kontrolle der Stöchiometrie

Was MBE gegenüber anderen Dünnschicht-Synthese-Methoden (z.B. PLD⁸, Sputtering, ...) auszeichnet, ist die Variabilität in der Stöchiometrie, sogar während eines Wachstumsprozesses selbst. Deren exakte Kontrolle kommt somit eine besondere Bedeutung zu. In der verwendeten Anlage kommen drei Methoden zum Einsatz. Jede mit Vor- und Nachteilen:

- EIES
- Schwingquarze
- RHEED

⁸Pulsed Laser Deposition

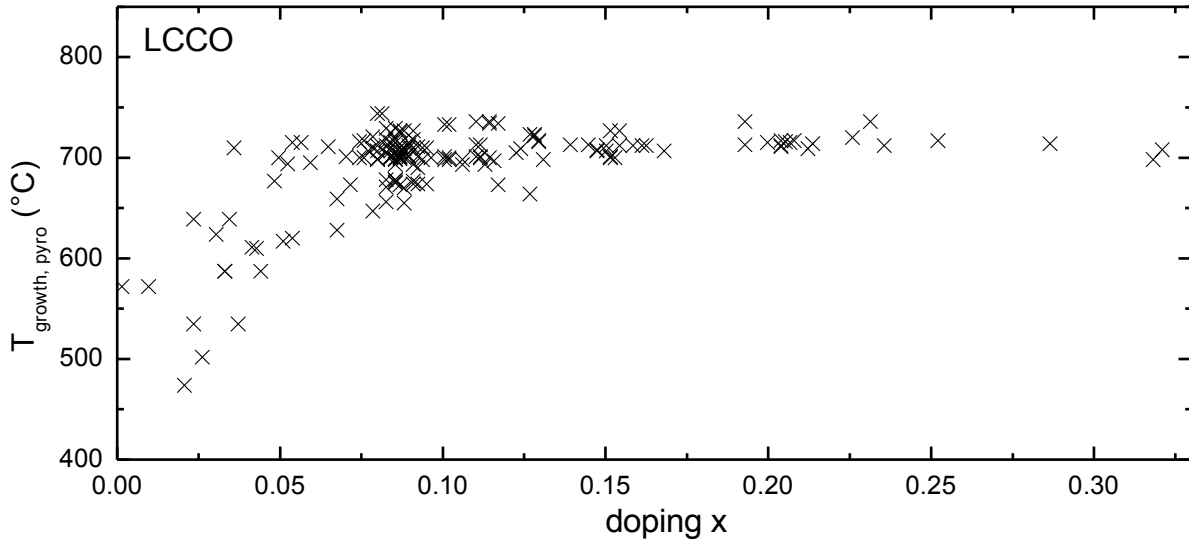


Abbildung 3.3: Abhängigkeit der Wachstumstemperatur $T_{\text{growth, pyro}}$ von der Dotierung x (T'-Struktur). Für geringe Dotierungen $x < 0.05$ wird die T'-Struktur instabil. Eine erniedrigte Temperatur ist nötig. Dies erfordert den Einsatz von Sauerstoffradikalen zur Oxidation.

EIES funktioniert im Prinzip wie folgt: Aus einer Kathode werden Elektronen emittiert. Diese, von einer angelegten Spannung beschleunigt, treffen auf den Fluss in den e^- -guns verdampfter Atome und regen diese elektronisch an. Diese emittieren elementspezifisch charakteristische Strahlung, aus der auf die Menge der vorhandenen Atome geschlossen wird. In einer Rückkopplungsschleife reagiert der „Deposition-controller“ auf den momentanen Elementfluss und passt die Leistung der Elektronenstrahlen für jede e^- -gun separat und sehr schnell an. Das Verhältnis der Atome Cu/La kann mit einem Fehler von ca. 1-2% genau eingestellt werden. Diese Methode funktioniert sehr gut mit Elementen, die ein ausgeprägtes charakteristisches Spektrum emittieren. Jedoch ist die Emission von Ce (auch als Folge der geringen Verdampfungsrate als Dotierelement) zu gering. Deshalb kommt hier ein konventioneller Schwingquarz zum Einsatz. Geschickt auf die Quelle ausgerichtet lässt die Änderung der darauf abgeschiedenen Schichtdicke durch eine veränderte Eigenschwingungs-Frequenz ausreichend präzise Rückschlüsse auf die Ce-Verdampfungsrate zu. Auch hier regelt der Controller die Rate.

Beiden Methoden gemein ist eine gute Kurzzeitstabilität der Stöchiometrie. Jedoch tritt über mehrere Minuten hin ein Drift auf, der auf andere Weise unterdrückt werden muss. Dazu dient die Beobachtung der jungen Oberfläche dünner Schichten während des Wachstums *in situ* mittels RHEED:

RHEED-Beobachtung während des Wachstums erlaubt Aussage über die Off-Stöchiometrie des Abscheidung. Aus einer Elektronenkanone werden Elektronen mit 20-30 kV beschleunigt und treffen in einem fokussierten Strahl unter einem kleinen Winkel auf die Oberfläche auf. Der Elektronenstrahl wird von der Oberfläche gebeugt und beleuchtet anschließend einen fluo-reszierenden Schirm.

Die mathematische Behandlung erfolgt analog zur Beugung von Röntgenstrahlen an einem Gitter: Aus den Maschen \mathbf{c}_1 und \mathbf{c}_2 der Oberflächenstruktur (Netz) können reziproke Netzvektoren \mathbf{c}_1^* und \mathbf{c}_2^* gebildet werden durch die Beziehungen:

$$\mathbf{c}_1 \cdot \mathbf{c}_2^* = \mathbf{c}_2 \cdot \mathbf{c}_1^* = 0 \text{ und } \mathbf{c}_1 \cdot \mathbf{c}_1^* = \mathbf{c}_2 \cdot \mathbf{c}_2^* = 2\pi. \quad (3.1)$$

$\mathbf{g} = h\mathbf{c}_1^* + k\mathbf{c}_2^*$ mit $h, k \in \mathbb{Z}$ definiert das reziproke Netz; an diesem werden die Elektronen gebeugt. Die Beugungsbedingung ist analog zu Gl. 3.42:

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{g}. \quad (3.2)$$

Beobachten des RHEED-Schirms ermöglicht die Identifikation von Phasen und das Erkennen von Fremdphasen. In diesem Fall zeigt sich am Schirm, ob der Molekularstrahl Kupfer-reich oder Lanthanid-reich (d.h., ob ein Überschuss an entweder Kupferatomen oder Lanthaniden vorliegt) ist.

Als Vorrausgriff für Kapitel 4.3 sei hier angemerkt: Ein *leichter* Cu-Überschuss führt zu verbesserten Transporteigenschaften der LCCO-Schicht und ist durch sog. „Cu-rich-spots“ auf dem Bildschirm zu sehen und durchaus beabsichtigt (s. [92]).

Oxidation

Die Kationenstöchiometrie kann wie oben beschrieben sehr genau eingestellt werden. Die Sauerstoffzugabe erfolgt auf eine andere Weise: Durch eine Düse in Substratnähe (typischerweise einige cm entfernt) strömt das Gas in Richtung Substrat. Der Sauerstofffluss wird mit Hilfe eines Nadelventils so eingestellt, dass der Druck in der MBE-Kammer $4.26 \cdot 10^{-5} \text{ mbar} \equiv 3.2 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$ beträgt, was einem Fluss von $\cong 2.4 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ bei Normaldruck und -Temperatur⁹ entspricht; dann ist die mittlere freie Weglänge in der Größenordnung der Abmessungen der Vakuumkammer. Und zwar vor Aktivierung der e^- -guns¹⁰.

Um für verschiedene Situationen verschiedene Oxidationspotenziale zu haben, besteht die

⁹1 Torr \equiv 1.333 mbar

¹⁰Werden die Metalle Cu und La/Ce verdampft, fällt der Kammerdruck etwa auf die Hälfte.

Möglichkeit, den O_2 -Fluss mit Ozon oder O_2 -Radikalen anzureichern. Der Ozongehalt liegt dann typischerweise zwischen 11.7 und 13.2 Vol.% ($\approx 170 - 190 \frac{g}{m^3} O_3$) bei einem Fluss zwischen 1.5 und 4 sccm¹¹. Als weitere Alternative können O_2 Moleküle mittels elektromagnetischem HF-Feld in Sauerstoffradikale (O^*) dissoziiert werden. Das HF-Feld wird über Spulen und eine stehende Welle in das Sauerstoffgas eingekoppelt und hat typischerweise eine Leistung von 225 W. Wie in Abbildung 3.3 zu sehen ist, ist die Wachstumstemperatur für Dotierungen $x < 0.05$ zu erniedrigen. In diesem Temperaturbereich werden bevorzugt Sauerstoffradikale als Oxidationsmittel eingesetzt.

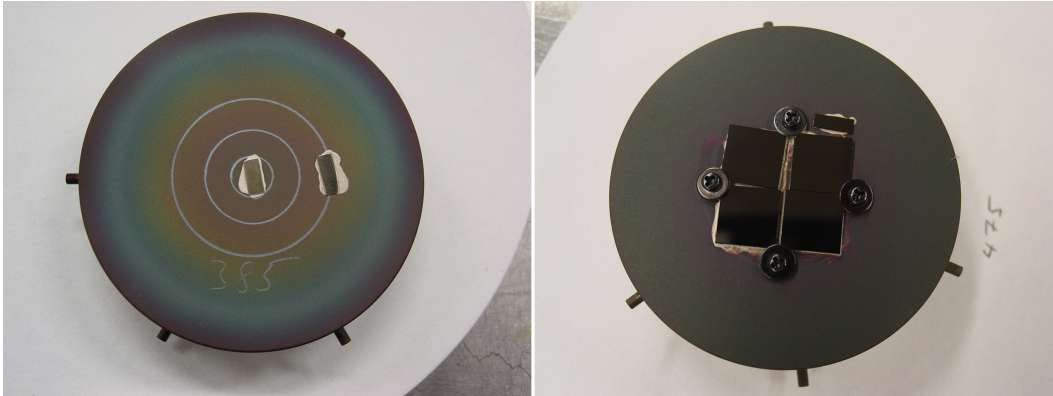


Abbildung 3.4: Probenhalter mit beschichteten Substraten direkt nach dem Herausnehmen aus der UHV-Kammer. Links deutlich zu sehen: Die radiale Farbverteilung zeigt an, dass die Beschichtung über die gesamte Fläche *nicht* homogen ist. Dagegen rechts: die über den ganzen Probenhalter homogene bräunliche Färbung weist auf eine homogene LCCO-Schicht hin.

Essentiell bei der Synthese von räumlich homogenen Kupratschichten ist die Position der Sauerstoffdüse. Abbildung 3.4 zeigt das Ergebnis zweier MBE-Läufe. Links deutlich zu sehen sind farbige Ringe auf dem Probenhalter, die auf eine inhomogene Oxidation schließen lassen. Die Oberflächenfärbung ist rotationssymmetrisch, da der Probenhalter während des Laufs gedreht wird. Rechts im Bild Lauf E205-275 mit einer homogenen Färbung über den ganzen Probenhalter. Die vier quadratischen $SrTiO_3$ -Substrate haben je eine Kantenlänge von 1 cm.

Reduktion

Erst der Reduktionsprozess macht die LCCO-Schichten supraleitend. Dazu wird die Temperatur des Probenhalters nach Abschalten der e^- -guns um ca. 70 – 90 K erniedrigt. Die Sauerstoffzufuhr wird unterbrochen, die Kammer weiterhin abgepumpt. Ein Erfahrungswert für die

¹¹standard cubic centimeter per minute

Reduktionsdauer ist: $t_{\text{red}} = \frac{1}{2}t_{\text{growth}}$. Anschließend wird der Substratheizer ausgeschaltet. Die Probe wird entnommen, wenn ihre Temperatur 150 – 200 °C erreicht hat.

Die Bedeutung des Reduktionsprozesses liegt phänomenologisch in der Ausbildung einer Struktur, die supraleitend wird. Mikroskopisch dafür verantwortlich ist wahrscheinlich das Entfernen von nichtstöchiometrischem Sauerstoff von der apischen Position im Kristallgitter.

Für Untersuchungen bezüglich der Sauerstoffdiffusion zurück in den Kristall s. Kapitel 4.7.

3.1.3 Bedeutung des Substrats

Sucht man ein geeignetes Substrat für epitaktisches Wachstum von LCCO als dünne Schicht, so bietet sich Strontiumtitanat (SrTiO_3 , kurz: STO) an. STO liegt in der Perowskitstruktur vor mit einer a-Achse von 3.905 Å. LCCO (T'-Struktur) hat eine a-Achse von 4.00 – 4.02 Å [91], während LCO in der T-Struktur eine a-Achse von 3.781 hat (siehe Tabelle 2.1). Das macht STO zum Substrat der Wahl, um diese 214-Kuprate, insbesondere in T- und T'-Struktur zu untersuchen.

Notwendige Bedingung für epitaktisches Wachstum ist eine sorgfältige Reinigung der (001)-Oberfläche. Dazu werden die STO-Substrate mittels Ultraschall für 15 min in einem Chloroformbad und anschließend für 15 min in einem Isopropanolbad gereinigt. Nach Trocknen mit Stickstoffgas sind sie bereit, um auf dem Substrathalter angebracht zu werden. Bis zu einer Größe von etwa $6 \times 3 \text{ mm}^2$ werden sie mittels Silberpaste auf den Edelstahlhalter geklebt. Größere Substrate ($5 \times 5 \text{ mm}^2$ und $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ¹²) werden zusätzlich mit Hilfe von Schrauben und Unterlegscheiben auf dem Substrathalter festgeklemmt. Beide Methoden sind in Abbildung 3.4 zu sehen. Es gilt zu beachten, dass die Substrate nicht während eines Laufs vom Halter fallen. Dies würde im schlimmsten Falle ein Öffnen der Vakuumkammer erforderlich machen, was einen Ausfall der Anlage von mindestens zwei Tagen mit sich bringt.

Auf dem RHEED-Schirm ist beim Starten eines Laufs zu sehen, dass sich die Struktur erst nach einigen Sekunden stabilisiert. Es bildet sich eine Zwischenschicht ('dead layer') zwischen Substrat und LCCO-Schicht. Dies wird auch durch die Channeling-Messung in Kapitel 4.7 bestätigt.

Anmerkung: Durch Wahl von Substraten mit gewollten Unterschieden in den a-Achse zur epitaktisch wachsenden Schicht können Dehnung und Spannung in dieser gezielt induziert werden.

¹²Diese beiden Größen stellen die Proben dar, die für die Messungen am PSI, Villigen angefertigt wurden. Die Substrate stammen von der Firma **CrysTec** [21].

In Kontinuumsnäherung lautet der Zusammenhang zwischen Dehnung (ϵ) und Spannung (σ) (das Hooksche Gesetz) im isotropen Fall:

$$\sigma_{ij} = 2\mu\hat{\epsilon}_{ij} + \kappa\delta_{ij}\epsilon_{kk} \quad (3.3)$$

Dabei sind μ (Schubmodul) und κ (Kompressionsmodul) Materialkonstanten; $\hat{\epsilon}_{ij} = \epsilon_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij}\epsilon_{kk}$ ist die spurfreie Dehnung. Folglich hat man Einfluss auf die Länge der Cu-O Bindung der CuO₂ Ebenen [101].

Entsprechend bedeutend ist der Toleranz-Faktor (s. [20] bezüglich der T-Struktur), ein Maß für die Abweichung von der idealen Perowskit-Struktur. In einer solchen beträgt das Ionenradien-Verhältnis: $\frac{r_{\text{La}^{3+}/\text{Ce}^{4+}} + r_{\text{O}^{2-}}}{r_{\text{Cu}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}}} = \sqrt{2}$. Der Toleranzfaktor

$$t = \frac{r_{\text{La}^{3+}/\text{Ce}^{4+}} + r_{\text{O}^{2-}}}{\sqrt{2}(r_{\text{Cu}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}})} \quad (3.4)$$

gibt also die Abweichung von diesem Verhältnis an.

Details zur Molekularstrahlepitaxie, der Synthese von 214-HTSL und der MBE-Anlage finden sich in [90], [91], [92], [142].

3.2 Spezifischer elektrischer Widerstand

Zur Ermittlung des spezifischen Widerstands der mittels MBE in Japan hergestellten LCCO und LYCO Filme wird wie folgt vorgegangen: Auf eine ca. $6 \times 3 \text{ mm}^2$ große Probe werden in einer Vakuumkammer unter Verwendung einer Maske vier 100 nm dicke Silber-Kontakte aufgebracht. Das Silber wird in einem Schiffchen thermisch verdampft. Ein Schwingquarz misst die Silberschichtdicke. Anschließend wird der temperaturabhängige Widerstand der Probe durch eine Vierpunktmessung bestimmt.

Abbildung 3.5 zeigt den schematischen Aufbau des Kopfes der Probenhalterung. Zur Wiederholung einiger Messungen wurde der Messaufbau auch an der TU-Darmstadt von J. Kurian aufgebaut: Der Probenmesskopf befindet sich am Ende des Messstabs und ist der guten Wärmeleitfähigkeit wegen aus Kupfer ausgeführt. Auf den Kupferkörper wird die Probe an den vier mit Silber beschichteten Stellen mit jeweils einer Drahtspitze festgeklemmt. Diese Probenbefestigung stellt gleichzeitig die elektrische Kontaktierung dar. Über zwei äußere Kontakte fließt ein fest eingestellter Strom (etwa 20 – 100 μA , je nach Widerstand; Quelle: Keithley

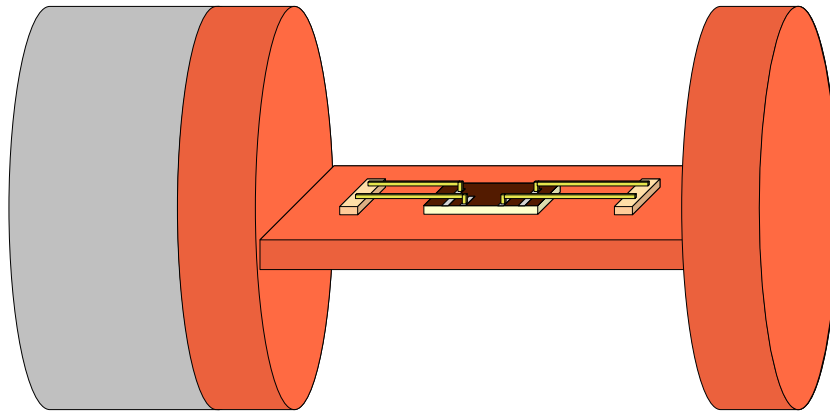


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Messkopfes für Leitfähigkeitsmessungen. Die Probe ($6\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ großes STO-Substrat, beschichtet mit ca. 100 \AA LCCO), versehen mit 4 Silberkontakten auf der Oberfläche wird an diesen Kontakten durch vier Messingdrähte auf den Cu-Körper gedrückt.

6221 DC and AC current source), während der Spannungsabfall an zwei inneren Kontakten gemessen wird (Keithley 2182 A Nanovoltmeter). Zur Unterdrückung von Kontakt- und Thermospannungen an den Kontakten wird für jeden Messpunkt das arithmetische Mittel der ermittelten Potenzialdifferenzen beider Stromrichtungen berechnet. Die Rückseite des Kupferkörpers beherbergt eine Silizium-Diode (der Firma Lakeshore) zur Temperaturmessung. Um keine Messfehler durch die Leitfähigkeitsänderung der Messleitungen zu verursachen, wird ebenfalls eine Vier-Punkt-Messung durchgeführt. Der Widerstand der Diode (mit Keithley 2700 Multimeter gemessen) lässt sich dann durch Interpolation mit *Chebyshev*-Polynomen in eine Temperatur umrechnen.

Zwei Kupferplatten an den Enden des Kupferkörpers dienen einerseits zur Befestigung am Probenstab. Dieser ist aus Edelstahl, hohl und führt im Innern die acht Messkabel. Andererseits erlauben es die beiden Kupferplatten, den Probenraum mit einer Kappe (in Abb. 3.5 nicht eingezeichnet) abzudecken. Langsames Eintauchen in ein Helium-Dewar bewirkt die Abkühlung des Probenkopfes. Die Abkühlrate lässt sich manuell gut durch die Eintauchgeschwindigkeit regeln. Den Temperaturbereich $300 - 4.2\text{ K}$ zu durchschreiten, dauert etwa $5 - 10\text{ min}$.

Die gemessenen Widerstände werden via serielle Schnittstelle (RS-232) in einen Mess-Computer übertragen, wo die Temperaturbestimmung und die graphische Darstellung (programmiert von S. Calutu in LabView) erfolgt.

Der spezifische Widerstand ρ ist mit dem Gesamtwiderstand R einer Probe folgendermaßen

verknüpft:

$$R = \rho \frac{l}{A} \iff \rho = R \frac{A}{l}; \quad (3.5)$$

entsprechend hat der spezifische Widerstand ρ üblicherweise die Einheit Ωcm . A ist dabei die Querschnittsfläche und l die Länge eines betrachteten quaderförmigen Leiterstücks. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen sind in Kap. 4.2 dargestellt.

3.3 Magnetisierungsmessungen

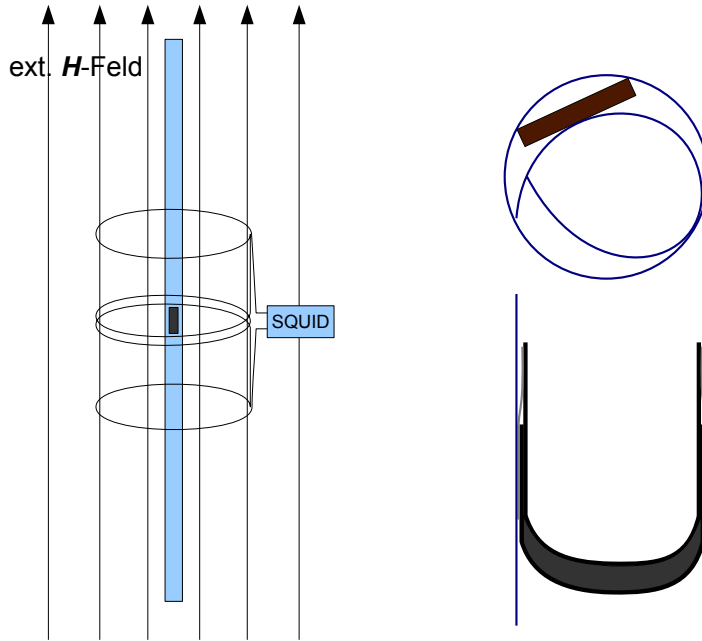


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Pickup Spulen des MPMS (links) und der Probenbefestigung für $6\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ große Substrate (rechts, oben) bzw. Bulk Pulver (rechts, unten).

Die Magnetisierungen der gemessenen Proben wurden folgendermaßen ermittelt: Die magnetischen Momente wurden an einem SQUID¹³-Magnetometer (der Firma Quantum Design) durchgeführt. Abbildung 3.6 zeigt links den schematischen Aufbau der Pick-up Spulen. Jede Materie reagiert auf ein externes Magnetfeld. Deshalb gilt es, die Reaktion der Probe von der des Probenhalters zu unterscheiden. Das Problem wird folgendermaßen gelöst: Vier Leiterschleifen sind so angeordnet, dass die beiden inneren Schleifen genau entgegengesetzt zu den beiden äußeren Schleifen orientiert sind. Sie sind *in Reihe* geschaltet. Die induzierte Spannung¹⁴ bei Änderung

¹³Superconducting Quantum Interference Device

¹⁴ $\nabla \times \mathbf{E} = -\dot{\mathbf{B}}$

der externen Feldstärke \mathbf{H} addiert sich zu Null. Analog verhält es sich mit dem Probenhalter (zwei ineinander gesteckte Plastikröhrchen). Ändert sich dessen magnetisches Moment, so addieren sich die Effekte in den Spulen wieder zu Null aufgrund der Translationsinvarianz der Röhrchen. Erst die Probe selbst macht den Unterschied: Abhängig vom Feld \mathbf{H} reagiert sie mit einem magnetischen Moment. Dieses induziert in den vier Leiterschleifen eine Spannung. Und zwar in den näheren eine größere, als in den weiter entfernten Schleifen. Zur Detektion der (oft sehr geringen) Induktionsspannungen dient das SQUID¹⁵. Als weitere Verbesserung wird die Probe sukzessiv bei konstantem \mathbf{H} -Feld und konstanter Temperatur durch die inneren Windungen um die Strecke s bewegt. Die $\mu(s)$ -Kurve (des induzierten magnetischen Moments) erlaubt ein Anfitten des Gesamtmoments der Probe. Kennt man die genaue Geometrie der Schleifen, so lässt sich sehr genau das magnetische Moment der Probe angeben.

Abbildung 3.6 (rechts, oben) zeigt die Befestigung für die $6 \times 3 \text{ mm}^2$ großen STO Kristalle. Ein der Länge nach aufgeschnittenes Kunststoffröhrchen ist in ein zweites geschoben, was hinreichend gut die Translationsinvarianz wahrt. Dazwischen ist die Probe eingeklemmt. Rechts unten ist die Probenhalterung für Pulver gezeigt. Eine Gelatinekapsel (schwarz) enthält das Pulver (grau). Sie ist umgekehrt zusammengesteckt, um das Pulver zu fixieren. Die beiden Kapselteile selbst sind mit Teflon-Band (hellgrau) zusammengebunden. Das Teflonband selbst stellt die Passgenauigkeit her, damit die Kapsel in eines der Kunststoffröhrchen geschoben werden kann.

3.4 XAFS

Röntgenabsorptions-Untersuchungen sind ein Oberbegriff für eine Vielzahl leistungsfähiger nicht zerstörerischer Analysemethoden. Zu XAFS¹⁶ gehören NEXAFS¹⁷, ein älterer Begriff für XANES¹⁸, EXAFS¹⁹ und XMCD²⁰. XANES betrifft das Absorptionsverhalten in der unmittelbaren energetischen Umgebung der Absorptionskanten, während EXAFS das Verhalten im ca. einigen 100 eV breiten Bereich betrifft, der oberhalb der Kanten angeordnet ist. XMCD betrifft die magnetfeldabhängige Röntgenabsorption im XANES-Energiebereich. Die Untersuchungen der Proben der vorliegenden Arbeit wurden an der ESRF in Grenoble durchgeführt.

¹⁵Die Funktionsweise des SQUID beruht auf der Physik von supraleitenden Josephson-Kontakten

¹⁶X-ray Absorption Fine Structure

¹⁷Near Edge X-ray Absorption Fine Structure

¹⁸X-ray Absorption Near Edge Structure

¹⁹Extended X-ray Absorption Fine Structure

²⁰X-ray Magnetic Circular Dichroism

3.4.1 Beamline ID12 an der ESRF, Grenoble

Das zentrale Instrument an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) ist, wie der Name schon sagt, ein Synchrotron. Relativistische Elektronen werden auf einer geschlossenen Bahn bewegt. Synchrotronstrahlung entsteht, wenn die Elektronen ihren Bewegungszustand ändern also z.B. aus ihrer Bewegungsrichtung abgelenkt werden. Das geschieht durch sog. *Undulatoren*. Ein Undulator besteht aus zwei Sätzen von Magneten, die übereinander liegen. Beide Sätze enthalten Permanent- und Elektromagnete in einer Reihe mit dem selben räumlichen Abstand λ . Der eine Satz erzeugt ein \mathbf{H} -Feld entlang der z-Achse (d.h. im Wesentlichen entlang der Bewegungsrichtung des Elektronenstrahls) in vertikaler Richtung ($H_x = H_{0x} \cos(2\pi z/\lambda)$), der andere in horizontaler Richtung ($H_y = H_{0y} \cos(2\pi z/\lambda + \Phi)$). Der Elektronenstrahl führt zwischen beiden Sätzen hindurch. Je nach Ausrichtung der Sätze untereinander werden die Elektronen durch die Lorentzkraft auf unterschiedlichen Bahnen gelenkt und emittieren (aus relativistischen Gründen) Synchrotronstrahlung unterschiedlicher Polarisation in einem engen Kegel in Flugrichtung. In der vorliegenden Arbeit hat der Fall $H_{0x} = -H_{0y}$ und $\Phi = \pm\pi/2$ eine

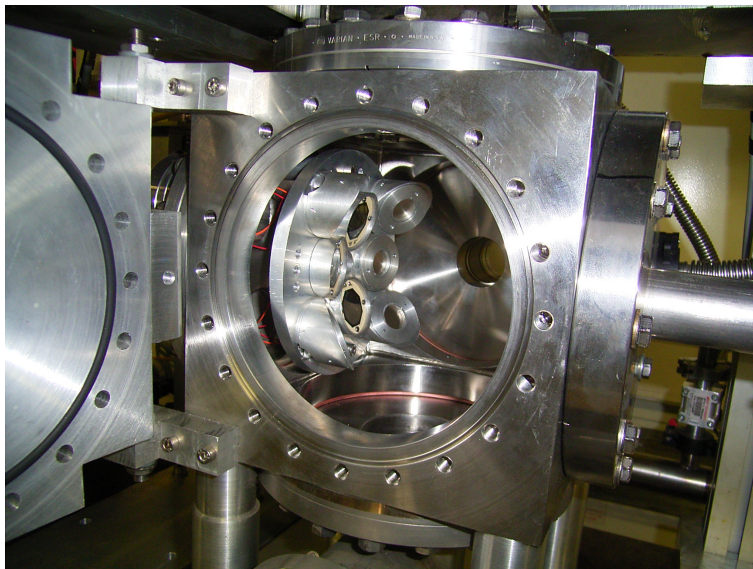


Abbildung 3.7: Bild der EXAFS-Detektoreinheit. Durch die Wartungsklappe zu sehen sind links acht einzelne Si Detektoren, hinten die Öffnung, durch die die Proben in die Synchrotronstrahlung gehalten werden und rechts die Fortführung des Vakuumrohres für den Strahl zum Detektor des Magnetkryostaten. Deutlich erkennbar ist, dass die einzelnen Detektoren die Probenoberfläche aus unterschiedlichen Blickwinkeln betrachten.

besondere Bedeutung. Er führt zu zirkular polarisierter Synchrotronstrahlung. Die Helizität hängt vom Vorzeichen von Φ ab. Die Beamline ID12 ist optimiert für Energien zwischen 2 keV und 15 keV. Der Polarisationsgrad beträgt 98 %.

Der Synchrotronstrahl wird von einer mit Schlitzern versehenen Aluminiumscheibe ('Chopper') mit 68 Hz moduliert. Als Monochromator dienen zwei Si (111)-Kristalle. Ihre Energieauflösung liegt bei 10 meV. Als Detektoren dienen Si P⁺NN⁺ Photodioden (s. Abb. 3.7) mit hoher Effizienz im interessierenden Energiebereich, einer kurzen Reaktionszeit und einem linearen Signal. Die Verwendung der Lock-In-Technik unterdrückt effektiv elektronische Störeinflüsse, z.B. durch den Dunkelstrom der Detektoren. Weiterführende Details zur Beamline ID12 sind in [10] von A. Rogalev et. al. ausführlich dokumentiert.

Hier sei stellvertretend für die Mitarbeiter der Beamline ID12 insbesondere F. Wilhelm für die kompetente Unterstützung bei der Durchführung der Experimente und der Auswertung der Daten gedankt.

3.4.2 Absorption von Röntgenstrahlung in Materie

Unter der Annahme, dass die Abnahme der Röntgenstrahlenintensität proportional zur Intensität ist ($dI(x) = -\mu(E)I(x)dx$), ergibt sich durch Integration nach x eine exponentielle Tiefenabhängigkeit:

$$I(x) = I_0 \exp \{-\mu(E)x\}. \quad (3.6)$$

Der *Absorptionskoeffizient* μ ist eine Funktion der Energie der Röntgenquanten. Diese Abhängigkeit ist Thema des aktuellen Abschnitts. An der Beamline ID12 werden die Proben von Synchrotronlicht getroffen. Deren Elektronen werden angeregt. Bei der anschließenden Relaxation ausgesandte Lichtquanten werden detektiert (*Fluorescence Yield Detection*). Die Linearität zwischen der Detektionsrate I_D und dem Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ ist der Vorteil dieser Methode:

$$I_D = k(I_0 - I(x)). \quad (3.7)$$

x ist die Tiefe, aus der Sekundärquanten den Detektor noch erreichen. Für $x \ll \mu$ kann man die Exponentialfunktion linear nähern:

$$I_D = k(I_0 - I_0 e^{-\mu(E)x}) \approx kI_0 \mu(E)x. \quad (3.8)$$

Damit ist der energieabhängige Absorptionskoeffizient proportional²¹ zum Messsignal:

$$\mu(E) \propto I_D. \quad (3.9)$$

²¹ Annähernd proportional, denn mit μ ändert sich auch x . Dieser Effekt wird Eigenabsorption (*self-absorption*) genannt.

3.4.3 XANES

Ein 'Nebenprodukt' der XMCD-Messungen sind XANES-Daten. Mit XANES ist die Struktur des Absorptionsspektrums in der Nähe der Absorptionskante gemeint. Die Charakteristische Energie (in eV), die zwischen XANES und EXAFS unterscheidet, ist [71]

$$E_c = \frac{151}{d^2} - \bar{V}. \quad (3.10)$$

Dabei ist d der Abstand zu den nächsten Nachbarn (in Å) und \bar{V} das mittlere interatomare Potenzial zwischen den benachbarten Atomen. Dieser Energie entspricht eine charakteristische Wellenzahl

$$k_c = \frac{2\pi}{d} \quad (3.11)$$

Bei größeren Energien und Wellenzahlen tritt maßgeblich Einfachstreuung auf (EXAFS), bei kleineren Energien und Wellenzahlen Mehrfachstreuung (XANES).

Auswertung

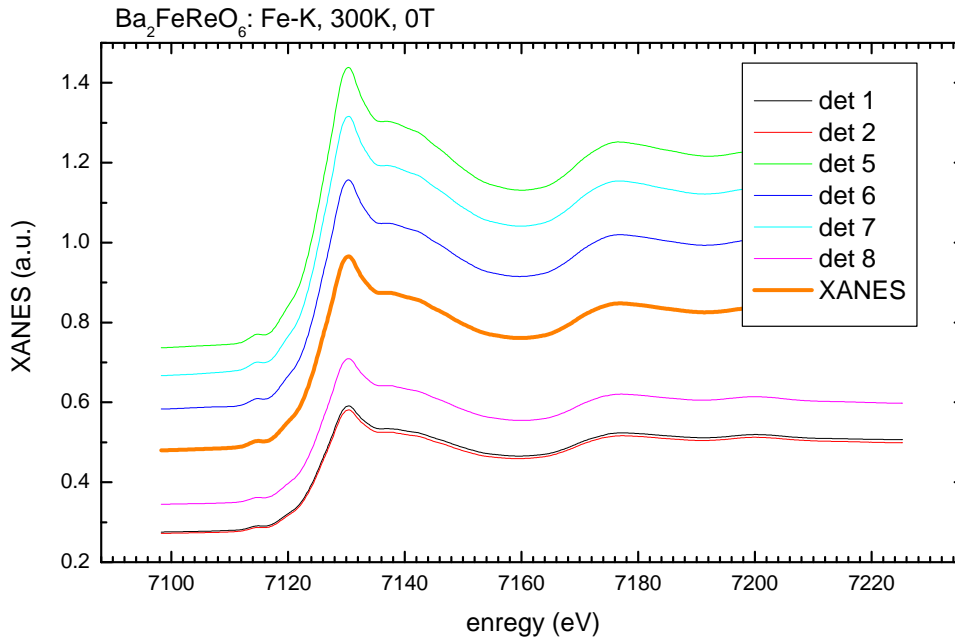


Abbildung 3.8: XANES der Fe-K Kante von $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$; Daten der einzelnen Detektoren aus Abb. 3.7, sowie das arithmetische Mittel (orange Kurve).

Am Beispiel der Fe-K Kante von $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ (s. Abb. 3.8) wird die Auswertung der Rohdaten exemplarisch gezeigt:

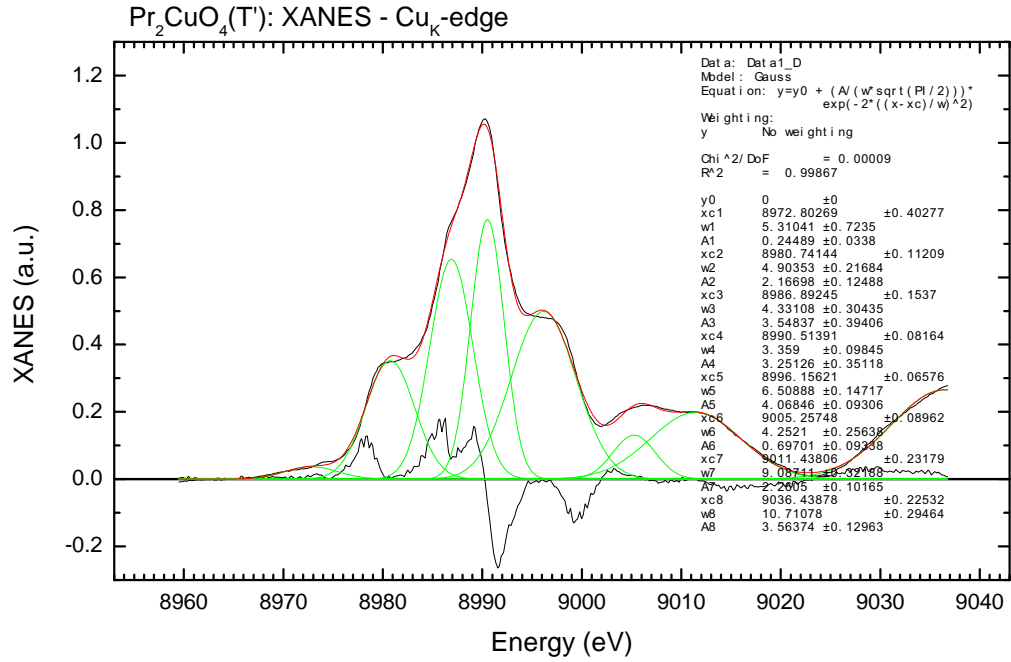


Abbildung 3.9: Quantitative Auswertung der XANES-Daten an der Cu-K Kante von Pr₂CuO₄. Die arctan-förmige Absorption durch die Kante selbst wurde subtrahiert; die übrige Absorption (schwarze Kurve) durch eine Summe (rote Kurve) von Gauß-Kurven (grüne Kurven) angefitet. Die weniger glatte, schwarze Kurve stellt die numerische Ableitung der Absorptionskurve dar.

Der Messcomputer übergibt Dateien mit der Bezeichnung *scanX_monoDDMMYY.dat*. Mit *X* werden fortlaufende Messungen nummeriert, *DDMMYY* gibt das aktuelle Datum an. Damit hat jede Messung eine eindeutige Bezeichnung. Jede XANES-Datendatei enthält in einer Spalte die Energie (in eV) und weitere Spalten mit den Bezeichnungen *if1*, *if2*, Diese geben die Nummer des Detektors (s. Abb. 3.7) an und enthalten den energieabhängigen Absorptionskoeffizienten (Gl. 3.9). Bei polykristallinen Proben kann es passieren, dass bei bestimmten Energien die Bragg-Bedingung (Gleichung 3.7) erfüllt ist, was zu Messartefakten führt (s. Abb. 3.10 rechts, oben). Ob dies der Fall ist, muss individuell überprüft werden. Das XANES-Signal errechnet sich dann als arithmetisches Mittel der n_v 'gültigen' Spektren:

$$XANES(E) = \frac{1}{n_v} \sum_{i=1}^{n_v} if_i(E). \quad (3.12)$$

Um unterschiedliche Messungen miteinander vergleichen zu können und die weitere Behandlung

zu vereinheitlichen, wird das XANES-Signal normiert:

$$XANES_n(E) = \frac{XANES(E) - XANES(E_{min})}{XANES(E_{max}) - XANES(E_{min})}. \quad (3.13)$$

Abbildung 3.14 zeigt den Absorptionskoeffizienten an der Re_{L_2} -Kante (schwarz), sowie die simulierte Absorption durch die Kante selbst in Gestalt des Arcustangens²² (rot) und die Differenz (blau). Im Unterschied zu Gl. 3.13 ist das Minimum von $\mu(E)$ auf $\frac{1}{2.16}$ normiert, nicht auf 1 (s. Kap. 3.4.5).

Abbildung 3.9 zeigt am Beispiel von Pr_2CuO_4 die quantitative Auswertung der XANES-Daten. Nach Normierung und Subtraktion der Arcustangensfunktion werden weitere Absorptionsmaxima in Form von Gaußkurven (angefittet an die Absorptionskurve) sichtbar. Deren charakteristische Formen lassen Rückschlüsse über die chemische Umgebung des absorbierenden Atoms zu. In die genannten Komponenten aufgeteilt, lässt sich die XANES-Funktion wie folgt darstellen:

$$XANES(E) = \left(\frac{\arctan(E - E_{CuK})}{\pi} + 0.5 \right) * f_x + \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{w_i \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \exp \left\{ -2 \left(\frac{E - E_i}{w_i} \right)^2 \right\} \quad (3.14)$$

Anwendungen dieser Methode sind z. B. in [2], [134] oder [71] genannt:

- Eine empirische Regel betrifft die Valenz von Kationen: bei zunehmender Valenz des Kations erfolgt eine zunehmende Verschiebung in Richtung höherer Energien; die Verschiebung wird durch einen kovalenten Charakter der Bindung unterdrückt und durch Vorhandensein von metallischer Bindung verstärkt.
- Die Verschiebung der Bindungsenergien (chemical shift) ist im XANES-Spektrum erkennbar.
- Die Energieverschiebung des ersten gebundenen Zustands an der Absorptionskante folgt der Bindungsenergieverschiebung des Kernlevels, d.h. der effektiven Atomladung [149].

3.4.4 EXAFS

EXAFS²³ bezeichnet die Strukturen des elementspezifischen Röntgenabsorptionskoeffizienten im Bereich von einigen eV bis einigen wenigen 100 eV oberhalb einer Absorptionskante. Die zugrunde liegende Physik ist folgende: Ein Elektron eines Atoms eines kristallinen oder ei-

²²Diese Annahme ist richtig, wenn die Zustandsdichte an der Fermikante durch eine Stufenfunktion $D(E) = \Theta(E - E_F)$ (siehe Gl. 2.6) beschrieben wird. Für kleine Temperaturen ($T \rightarrow 0$) ist sie gerechtfertigt.

²³Extended X-Ray Absorption Fine Structure

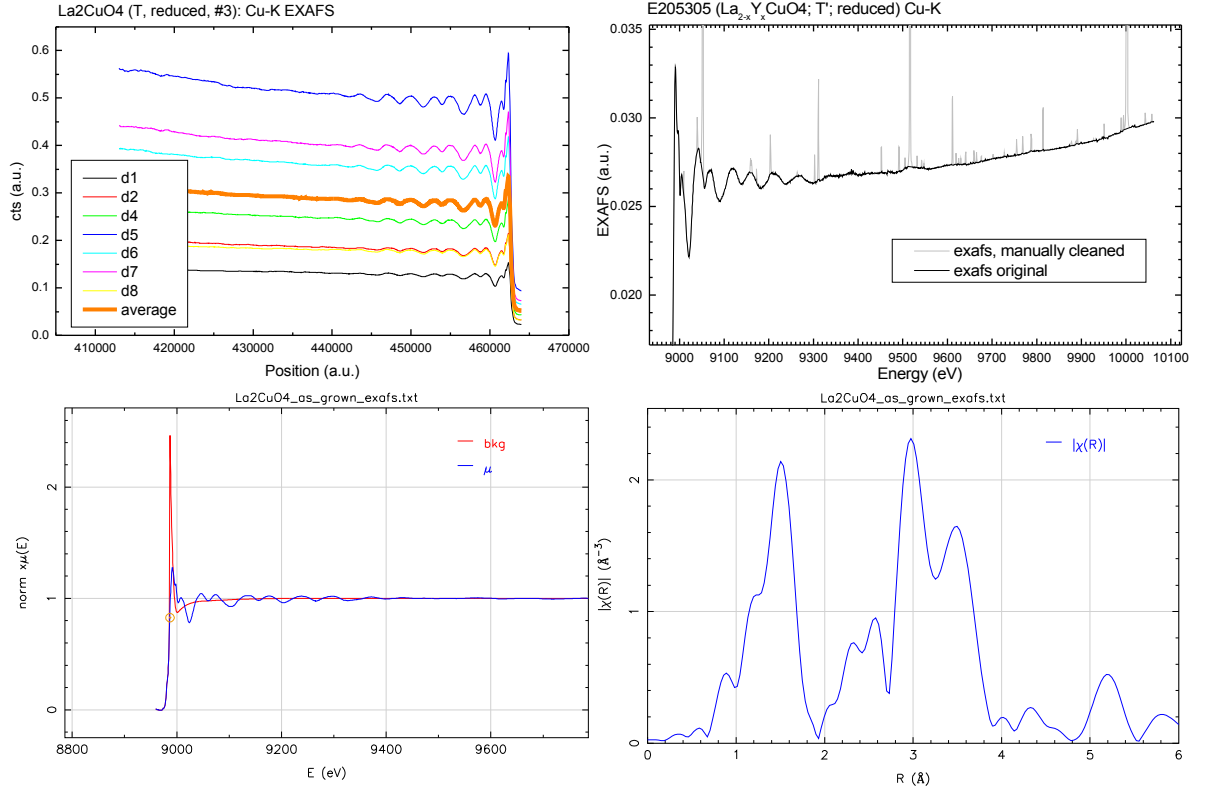


Abbildung 3.10: Quantitative Auswertung der EXAFS-Daten: Rohdaten aus den einzelnen Detektoren, sowie das arithmetische Mittel (orange) (oben, links), EXAFS-Daten der Messung an LYCO (T') inklusive der Beugungsreflexe, welche manuell entfernt wurden (oben, rechts), die Summe aus normiertem EXAFS-Signal und abzuziehendem Hintergrund (blau) und den abzuziehenden Hintergrund selbst (rot) (unten, links), sowie das Endergebnis als Fouriertransformierte der Absorption (unten, rechts).

nes pseudokristallinen Materials wird aus seinem „Potenzialtopf“ durch die Absorption eines Röntgenquants energetisch herausgehoben und kann sich als „freies Teilchen“ im Potenzial der Gitteratome bewegen. D.h. es wird an den Potenzialtöpfen der Atome gestreut. Eine strengere quantitative Behandlung der Sache ist in Abschnitt 2.1.3 zu finden. Die konkrete Wechselwirkung eines solchen Elektrons mit seiner Umgebung hängt damit in erster Linie von seiner Wellenlänge und der Form des Gitterpotenzials ab. Seine Wellenlänge hängt von seinem quantenmechanischen Zustand, also seiner Wellenfunktion ab. Fermis goldene Regel verknüpft die Absorptionswahrscheinlichkeit mit der Wellenfunktion des Ausgangszustand „vor“ der Absorption mit der des mit dem Gitterpotenzial wechselwirkenden Teilchens „nach“ der Absorption. Eine anschauliche Erklärung lautet, dass ein Elektron zwischen den Gitterplätzen hin- und

hergestreut wird²⁴. Fermis goldene Regel (s. Gl. 2.22) lautet in diesem Anwendungsfall:

$$W = \Gamma_{f,i} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_f) \left(\frac{eE_0}{2} \right)^2 |\langle i|z|f \rangle|^2 \rho(E_f). \quad (3.15)$$

Dabei bezeichnet $|i\rangle$ den Ausgangszustand des Elektrons (initial state), sprich die Wellenfunktion des betreffenden Orbitals, $|f\rangle$: den Endzustand des Elektrons (final state), $\rho(E_f)$ die Zustandsdichte der Endzustände und als zusätzliche Bedingung muss natürlich auch die Energie erhalten bleiben: $E_f = E_i + \hbar\omega$. Wesentlich ist natürlich die Störung des Systems, die die Absorption initiiert. Die Störung bildet in diesem Falle das Röntgenquant. Unter der Annahme, dass die Wellenlänge des Quants groß im Vergleich zum betrachteten System ist, sieht das absorbierende Atom im Wesentlichen nur ein zeitlich verändertes, aber räumlich näherungsweise homogenes magnetisches bzw. elektrisches Feld. Die Wechselwirkung findet über das elektrische Feld statt. Dieses sei am Ort des Atoms gegeben durch $eE_0 z \cos(\omega t)$. Das rechtfertigt es, den Störoperator in der goldenen Regel mit z gleichzusetzen (Dipol-Näherung). Nun fehlt noch eine Form für die Wellenfunktion nach der Absorption. Unterstellt man, dass neben einem Absorptionsprozess auch der umgekehrte Prozess (der Emission eines Röntgenquants) möglich sein soll, so ist als final state $\cos(\omega t) = \frac{1}{2} (\underbrace{e^{i\omega t}}_{\text{emission}} + \underbrace{e^{-i\omega t}}_{\text{absorption}})$ nahegelegt. Der nächste Schritt besteht in der Verknüpfung der Absorptionsrate mit der absorbierten Röntgenleistung und des Absorptionskoeffizienten:

$$\dot{u} = \dot{W} = -4\pi^2 \omega e^2 N_a |\langle i|z|f \rangle|^2 \rho(E_f) \quad (3.16)$$

ist eine Differenzialgleichung der absorbiert Leistung mit der Ableitung nach der Zeit. Schließlich betrachten wir ja auch eine Absorptionsrate. Die Definitionsgleichung des Absorptionskoeffizienten $\partial_x u(x) = -\mu u$ ist eine Differentialgleichung in der die räumliche Ableitung auftritt. Über die Gleichung $dx = c dt$ sind beide Differenziale miteinander verknüpft. Entsprechend kann der Absorptionskoeffizient geschrieben werden als:

$$\mu = \frac{4\pi^2 \omega e^2}{c} N_a |\langle i|z|f \rangle|^2 \rho(E_f) \quad (3.17)$$

Über diese Gleichung ist der energieabhängige Absorptionskoeffizient mit dem Gitterpotenzial verknüpft. Oszillationen der Absorptionskurve repräsentieren das Streuen des Elektronen zwischen den Potenzialtöpfen, sprich zwischen den Gitterplätzen. Zum Nachlesen der Materie eignet sich [71].

²⁴Die Anschauung versagt insofern, wie sie nicht erklärt, warum die Absorptionsrate davon abhängt wie ein Elektron *später* hin- und her reflektiert wird.

EXAFS-Untersuchungen haben folgende systematische Vorteile gegenüber anderen Strukturuntersuchungen:

- Es wird keine langreichende Translationssymmetrie benötigt. Nur die jeweilige Nachbarschaft des absorbierenden Atoms ist von Belang. Das erlaubt Untersuchungen z.B. an Gläsern.
- Die Methode ist elementspezifisch. Durch das betrachten der Absorption an einer Absorptionskante reagiert nur eine Atomsorte
- Durch die hohe Energieauflösung moderner Synchrotrons werden gute laterale Auflösungen erzielt.
- Die Datenanalyse ist einfach und direkt. Frei erhältliche und bewährte Computerprogramme enthalten die notwendige Quantenmechanik und brauchen nicht viel Rechenkapazität. Die Datenverarbeitung beschränkt sich im Wesentlichen auf das Anfitten eines Hintergrundsignals und einer Fouriertransformation (s. u.).
- Die Messungen selbst sind relativ unkompliziert und schnell.
- Die Verwendung von Polarisierter Synchrotronstrahlung erlaubt die Untersuchung beliebig angeordneter Ebenen in der Probe.

Die Schritte der Datenaufbereitung zur Untersuchung der *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS) sind vergleichsweise „straightforward“, denn das Programm **Athena**²⁵ nimmt dem Benutzer die Normierung, die Subtraktion des Hintergrundes und die Fouriertransformation ab.

Die eigentliche *EXAFS-Funktion* ist definiert als normierte Differenz zwischen dem gemessenen Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ und der Hintergrundabsorption $\mu_b(E)$: $\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_b(E)}{\mu_b(E)}$. Das Problem ist: Experimentell zugänglich ist nur $\mu(E)$. In der Praxis genügt es, mit folgender Definition zu arbeiten:

$$\chi(E) \equiv \frac{\mu(E) - \mu_b(E)}{\mu(E_i)}. \quad (3.18)$$

D.h. normiert wird auf eine bestimmte Energie; der Hintergrund $\mu_b(E)$ wird berechnet. Abbildung 3.10 stellt die einzelnen Schritte dar. Nach Berechnung des arithmetischen Mittels der einzelnen Detektoren (wobei wieder darauf geachtet werden muss, dass die Rohdaten selbst gültig sind, s. rechts oben) wird der Hintergrund abgezogen. Anschließend wird das Spektrum fouriertransformiert. Die radiale Abhängigkeit des interatomaren Potenzials ist direkt ablesbar (rechts, unten).

Abb. 3.11 zeigt die Energieniveaus und wichtigsten Absorptionskanten von Kupfer. Weitere

²⁵**Athena**, Version 0.8.54, Teil des **IFEFIT**-Softwarepackets ([50]), Dokumentation siehe [49]

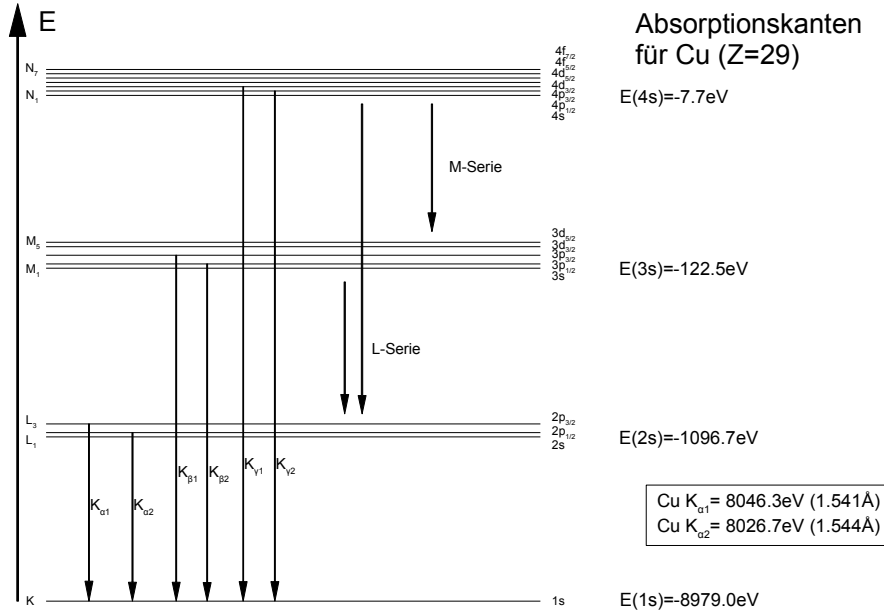


Abbildung 3.11: Energieniveaus und Absorptionskanten von Cu (nach [10], [58] und HEPHAESTUS (s. [50]))

Beispiele bezüglich EXAFS sind in [112] zu finden.

3.4.5 XMCD

Die Bedeutung des Begriffs Dichroismus bezüglich zirkular polarisierter Röntgenstrahlung in Zusammenhang mit Magnetismus wird klar, wenn man die Auswahlregeln für Dipolübergänge betrachtet. Photonen sind Bosonen (s. Tabelle 3.4) ohne Ladung und ohne Ruhemasse, aber mit Spin $s = 1$ und Impuls $p = \hbar k$. Für das absorbierende Elektron gilt [58]:

$$\Delta l = 1, \quad (3.19)$$

$$\Delta m_j = \pm 1. \quad (3.20)$$

Dabei hängt das Vorzeichen von der Helizität des Photons ab. m_j gibt die z -Komponente des Gesamtdrehimpulses $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ in Einheiten von \hbar an. Unter dem Einfluss eines (nicht zu starken) externen Magnetfeldes \mathbf{H} ist die Entartung in m_j aufgehoben (Zeeman-Effekt). Im thermischen Gleichgewicht ist der energetisch niedriger liegende Zustand gemäß der Boltzmann-Verteilung häufiger besetzt. Eine Ursache für eine endliche Differenz in der Absorption für unterschiedlich polarisierte Photonen ist also unterschiedlich starke Besetzung für die Zustände mit verschiedenem m_j . Dies ist das Funktionsprinzip von XMCD.

			$d_{3/2}$				$d_{5/2}$						Gesamt
		m_j	-3/2	-1/2	1/2	3/2	-5/2	-3/2	-1/2	1/2	3/2	5/2	
L_2	LCP	-1/2			$\frac{1}{9}$								$2p_{1/2}$
		1/2				$\frac{1}{3}$							
	RCP	-1/2	$\frac{1}{3}$										$\Sigma = \frac{8}{9}$
		1/2		$\frac{1}{9}$									
L_3	LCP	-3/2			$\frac{6}{225}$				$\frac{1}{25}$				$2p_{3/2}$
		-1/2			$\frac{8}{225}$					$\frac{3}{25}$			
		1/2				$\frac{6}{225}$					$\frac{6}{25}$		
		3/2										$\frac{10}{25}$	
	RCP	-3/2					$\frac{10}{25}$						$\Sigma = \frac{16}{9}$
		-1/2	$\frac{6}{225}$					$\frac{6}{25}$					
		1/2		$\frac{8}{225}$					$\frac{3}{25}$				
		3/2			$\frac{6}{225}$					$\frac{1}{25}$			

Tabelle 3.1: $2p_{1/2} \rightarrow 3d_{3/2}$ und $2p_{3/2} \rightarrow 3d_{3/2,5/2}$ Übergangswahrscheinlichkeiten. Sie können durch Fermis *Goldene Regel* (Gl.) berechnet werden. Für $\langle n|$ bzw. $|m\rangle$ sind die Wellenfunktionen der zugehörigen s - bzw. p -Orbitale einzusetzen; $(x + iy)/r$ ist der Operator für „links“-zirkular polarisiertes Licht. Die Matrixelemente sind berechnet in [13].

An der Beamline ID12 werden XANES-Spektren bei $\mathbf{H} = +6$ T gemessen mit links- ($XANES_l^+$) und rechtszirkular ($XANES_r^+$) polarisierter Synchrotronstrahlung gemessen. Anschließend wird das Magnetfeld umgepolt und wiederum die Spektren für beide Polarisierungen aufgenommen ($XANES_l^-$ bzw. $XANES_r^-$). Plus und Minus bezeichnen die Richtung des \mathbf{H} -Felds, l und r bezeichnen die Helizität. Für eine bessere Statistik wird dieser Vorgang einige Male wiederholt. Das XMCD-Signal ergibt sich als die oben genannte Differenz:

$$XMCD^\pm[i] = XANES_l^\pm[i] - XANES_r^\pm[i]. \quad (3.21)$$

Der Index i gibt die Nummer der Messung an. Messungen, deren qualitativer Verlauf sich stark von den anderen unterscheiden, dürfen nicht berücksichtigt werden in der folgenden Auswertung. Solche Messungen tauchen z. B. auf, wenn das Synchrotron neu „gefüllt“ wird. Ansonsten ergibt sich das XMCD-Signal als arithmetisches Mittel der gültigen Einzelmessungen:

$$XMCD^\pm = \frac{1}{n^\pm} \sum_{i=1}^{n^\pm} XMCD^\pm[i], \quad (3.22)$$

$$XMCD \equiv \frac{XMCD^+ - XMCD^-}{2}. \quad (3.23)$$

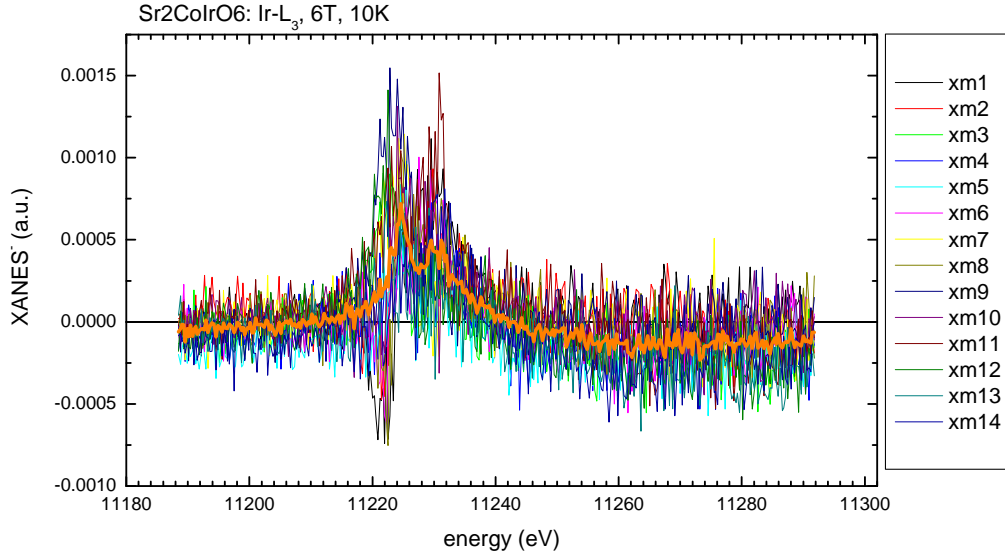


Abbildung 3.12: $XMCD_i^-$ der Ir_{L_3} -Kante von Sr_2CoIrO_6 . Die orange Kurve gibt den Durchschnitt aller Messungen an.

Abbildung 3.12 zeigt am Beispiel der Ir_{L_3} -Kante von Sr_2CoIrO_6 , wie wichtig es ist, genügend Messungen für die Statistik zu haben. Die orange Kurve zeigt ein deutlich besseres signal/noise-Verhältnis.

Für die Normierung benötigt wird das XANES-Durchschnittsspektrum:

$$XANES^\pm = \frac{1}{n^\pm} \sum_{i=1}^{n^\pm} \frac{XANES_l^\pm[i] + XANES_r^\pm[i]}{2}, \quad (3.24)$$

$$XANES \equiv \frac{XANES^+ + XANES^-}{2} \quad (3.25)$$

Vertauschen von Helizität *und* Magnetfeldrichtung sollte sich aufheben:

$$Resi \equiv \frac{XMCD^+ + XMCD^-}{2} \approx 0 \quad (3.26)$$

Ursachen für Abweichungen von Null sind experimenteller Natur (z.B. eine veränderte Beamposition auf der Probe oder Ähnliches). Damit hat der Experimentator ein gutes Mittel an der Hand um die Qualität der Messung beurteilen zu können. Abbildung 3.13 zeigt $XMCD$ - bzw. $Resi$ -Signal²⁶ als Differenz bzw. Summe aus den Kurven $XMCD^+$ - und $XMCD^-$. Der nächste Schritt in der Aufarbeitung der XMCD-Daten ist die Normierung. Die XANES-Daten werden normiert (s. Gl. 3.13). Im Unterschied zu Kap. 3.4.3 wird noch mit einem Faktor $f(L_2, L_3)$

²⁶von franz. résiduel

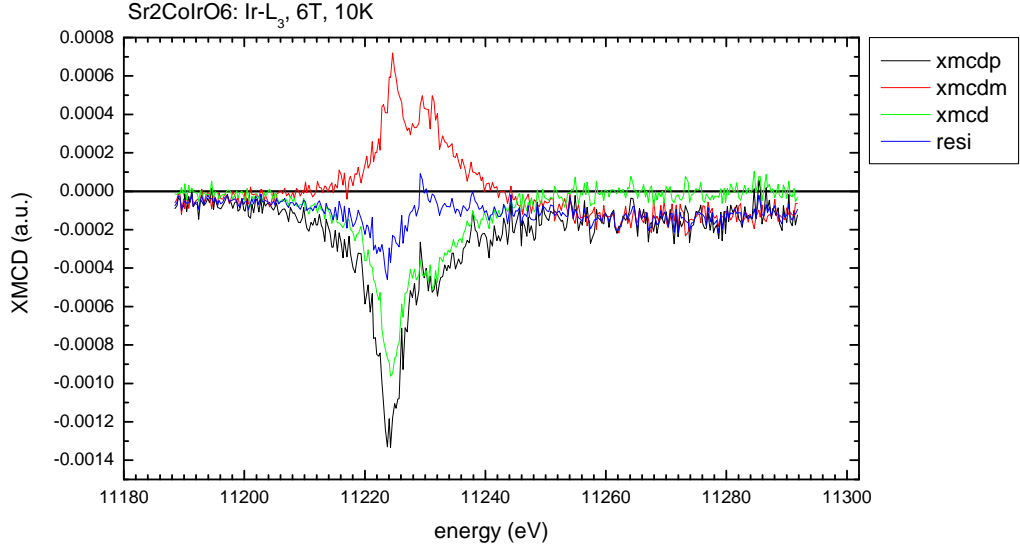


Abbildung 3.13: XMCD^- , XMCD^+ , XMCD der Ir_{L3} -Kante von $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$

multipliziert. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass hier zwei Absorptionskanten (L_2 , L_3) betrachtet werden, die unterschiedliche Übergangswahrscheinlichkeiten aufweisen. Tabelle 3.1 gibt die theoretisch zu erwartenden Wahrscheinlichkeiten an. Die Abweichung von $f = 1/2.19$ vom berechneten Verhältnis $\frac{8}{9}/\frac{16}{9}$ wird von einem geänderten Atomformfaktor verursacht ([147] bzw. [41]).

$$XANES_n = \frac{XANES - XANES(E_{min})}{XANES(E_{max}) - XANES(E_{min})} f(L_2, L_3), \quad (3.27)$$

$$XMCD_n = \frac{XMCD}{XANES(E_{max}) - XANES(E_{min})} f(L_2, L_3), \quad (3.28)$$

mit:

$$f(L_2, L_3) = \begin{cases} \frac{1}{2.19} & \text{for } L_2 - \text{edge} \\ 1 & \text{for } L_3 - \text{edge}. \end{cases} \quad (3.29)$$

Das XMCD-Signal wird also auf das XANES-Signal normiert. Als nächstes wird der Hintergrund von der Form eines Arkustangens abgezogen²⁷:

$$DIFF_{L_{2,3}}(E) = XANES_{nL_{2,3}}(E) - \frac{\arctan(E - E_0) + \frac{\pi}{2}}{\pi} f(L_2, L_3). \quad (3.30)$$

Dabei bezeichnet E_0 die Absorptionskante. Abbildung 3.14 zeigt das normierte XANES-Spek-

²⁷Wenn die Zustandsdichte an der Fermienergie durch eine Stufenfunktion dargestellt werden kann, kann der Hintergrund durch die Funktion $F(\hbar\omega) = A \arctan(2\frac{\hbar\omega - E_0}{\Gamma})$ genähert werden. Γ ist dann die intrinsische Lebensdauer. Diese Bedingung ist hier erfüllt, da bei tiefen Temperaturen gemessen wird (s. Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion für $T \rightarrow 0$) [71].

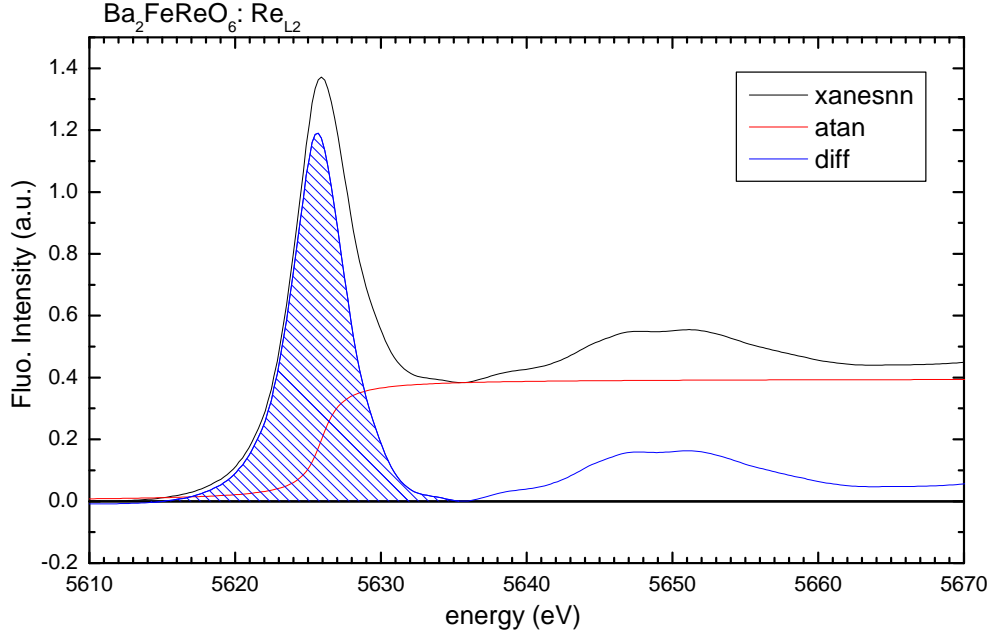


Abbildung 3.14: $XANES_n$, $XANES_{nn}$, $\arctan(E-E_0)$ und die Differenz an der Re_{L_2} -Kante von Ba_2FeReO_6

trum (schwarze Kurve), das simulierte Hintergrundsignal (rot)²⁸ und die Differenz (blau). Das Integral der hintergrundbereinigten XANES-Kurve über die Absorptionskante entspricht der blau schraffierten Fläche. Für die spätere Anwendung der Summenregel zum elementspezifischen Berechnen der Spin- und Bahndrehimpulsmomente wichtig sind die Integrale über die Absorptionskante der Kurven $XANES_{L_2}$, $XMCD_{L_2}$, $XANES_{L_3}$, $XMCD_{L_3}$. Dies ist beispielsweise im Fall der $XANES_{L_2}$ -Kurve in Abb. 3.14 gezeigt.

$$XANES_{L_{2,3}} = \int_{E_1}^{E_2} dE' DIFF_{L_{2,3}}(E') \quad (3.31)$$

$$XMCD_{L_{2,3}} = \int_{E_1}^{E_2} dE' XMCD_n(E') \quad (3.32)$$

Die Parameter E_1 und E_2 sind dabei mehr oder willkürlich zu bestimmen, da die Absorptionskurve für jedes Material im Detail verschieden ist. In Abb. 3.15 zu sehen sind die normierten Spektren (schwarz: XANES; rot: XMCD) beider Ir-Kanten von Sr_2CoIrO_6 , gemessen bei 10 K und $H = 6$ T. Als Anmerkung sei hier noch genannt, dass das XANES-Spektrum für die Dar-

²⁸Die Arkustangenskurve ist so konstruiert, dass sie die XANES-Kurve bei Energien oberhalb der Absorptionskante ($E > E_0$) berührt. Würden sich die Kurven schneiden, dann subtrahierte man Intensitäten, die nicht existieren

stellung um eine Einheit noch oben verschoben ist. Dies symbolisiert den stetigen Verlauf der Absorptionskurve, die zwischen den Absorptionskanten nicht gemessen wird.

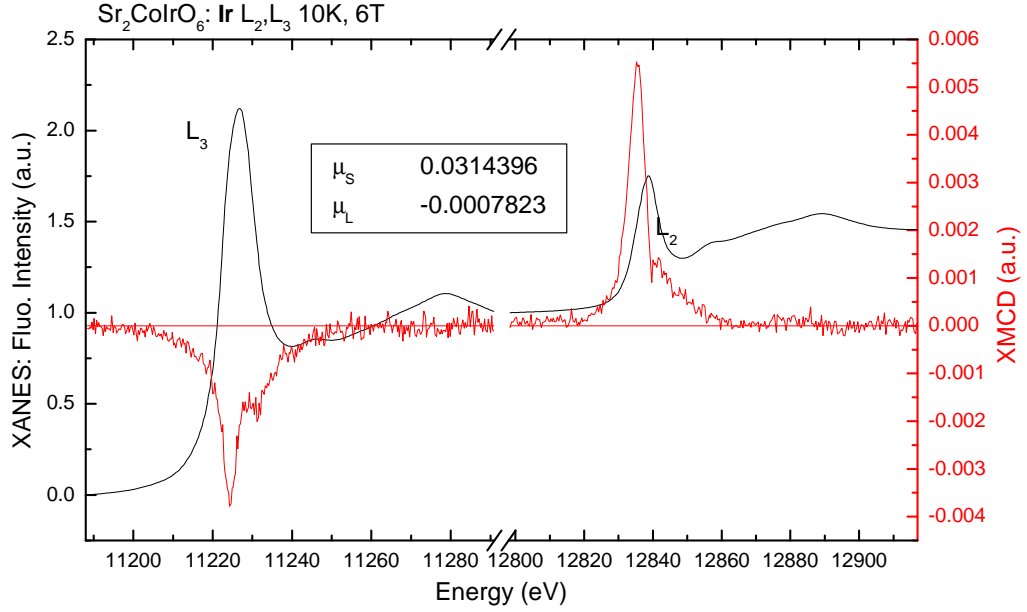


Abbildung 3.15: normiertes XANES- und XMCD-Spektrum der $\text{Ir}_{L_{2,3}}$ -Kanten in $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$

Berechnung der Spin- und Bahndrehimpulsmomente

Die vorbereitenden Maßnahmen sind getroffen; die Spin- und Bahndrehimpulsmomente können durch Anwenden der Summenregeln berechnet werden. Sie werden in der vorliegenden Arbeit wie folgt ermittelt:

$$\mu_S = -\frac{1}{C} \int_E \text{XMCD}_{L_3}(E) - 2 \int_E \text{XMCD}_{L_2}(E) \quad (3.33)$$

$$\mu_L = -\frac{2}{3C} \int_E \text{XMCD}_{L_2}(E) + \int_E \text{XMCD}_{L_3}(E) \quad (3.34)$$

mit

$$C = \frac{1}{n_{\text{holes}}} \int_E \text{XANES}_{\text{nn}, L_2}(E) + \int_E \text{XANES}_{\text{nn}, L_3}(E). \quad (3.35)$$

Dabei ist n_{holes} die Zahl der Löcher in den d-Orbitalen. Die Herleitung und etwas allgemeinere Formen der Formeln sind zu finden in [136] (alternativ in [4] und [57]) für μ_L und in [17] für

μS . Dort werden auch die Fehler abgeschätzt: Demnach sei der Fehler in der Berechnung des Bahndrehimpulses (μL) in der Größe von 1% ([136]). Alternativ ist in [114] ein relativer Fehler von 10 % genannt, basierend auf Bandstrukturberechnungen. Dieser (allgemein anerkannte) Wert darf als realistischer gelten. Denn alleine durch ungeschicktes Wählen der Integrationsgrenzen E_1 und E_2 können Werte ermittelt werden, die sich in der Größenordnung von 1% unterscheiden. Die üblicherweise verwendete Unsicherheit in der Berechnung von μS beträgt 5 % [17]. Die Größe n_{holes} (hier etwa 5.3) wurde mit der „Muffin-Tin“-Approximation aus Bandstrukturechnungen ermittelt ([144], [145]).

Hysteresis am Beispiel von $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$

Die Dateien *scan88mono110306* und *scan89mono110306* enthalten als erste Spalte (*CHAMP*) das Magnetfeld. Die Spalten F_{plus} und F_{minus} enthalten den Absorptionskoeffizienten für *links-* bzw. *rechts-*zirkular polarisiertes Licht. Die Spalte *xmcd* enthält erwartungsgemäß die Differenz. Die Energie der Röntgenquanten wird so gewählt, dass das XMCD-Maximum an der Absorptionskante betrachtet wird. Die Spalte *I04* ist das XMCD-Signal normiert auf das Doppelte der Durchschnittsabsorption:

$$I04 = \frac{F_{\text{plus}} - F_{\text{minus}}}{F_{\text{plus}} + F_{\text{minus}}}. \quad (3.36)$$

Dies ist notwendig, da sich die Absorption (und damit *xmcd*) bei $B = 0\text{ T}$ stark ändert.

Abbildung (5.12) zeigt die Hysteresis des XMCD-Signals der Re_{L_2} Absorptionskante in $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$.

3.5 XRD

Neben Absorptions-Untersuchungen sind insbesondere zur Bewertung des Schichtwachstums als wesentlicher Schritt zur Synthese qualitativ hochwertiger dünner Schichten Röntgenbeugungs-Messungen wichtig. Im Folgenden soll daher kurz das Grundprinzip und insbesondere die Auswertungsmethode nach Nelson und Riley skizziert werden.

3.5.1 Beugungsbedingung

Kristalle können Röntgenstrahlung beugen. Die Vorstellung, dass jede einzelne Netzebene einfallende Röntgenstrahlen zu einem kleinen Teil reflektiert und konstruktive Interferenz auftritt,

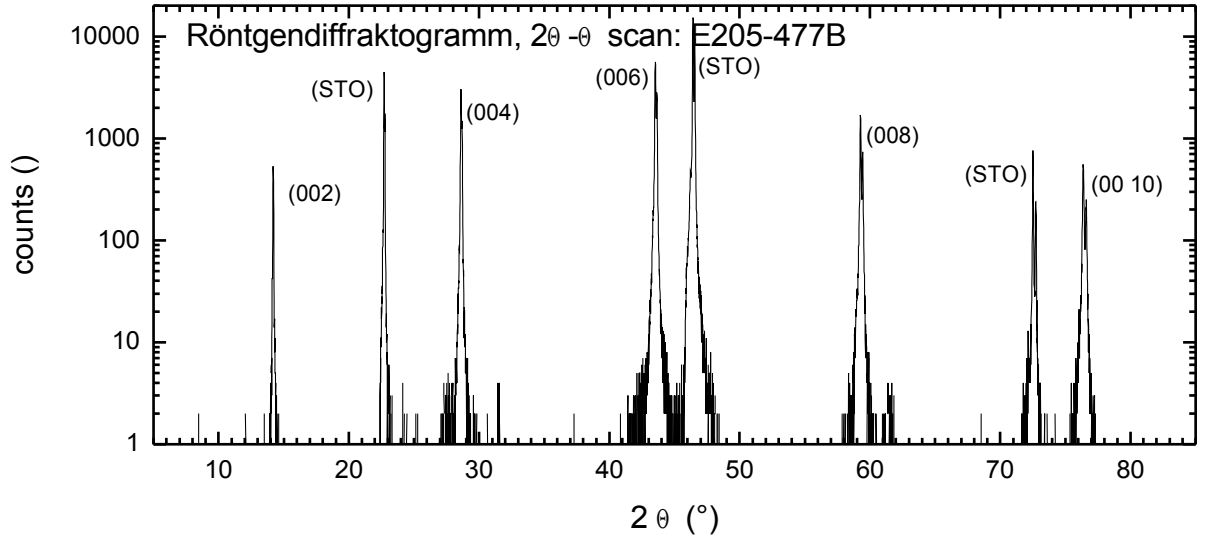


Abbildung 3.16: Röntgendiffraktogramm der Probe E205-477B. Der Hintergrund wurde entfernt. Sichtbar sind die $(0\ 0\ 2n)$ Reflexe der LCCO-Schicht, sowie drei Reflexe des Substrats (STO).

wenn der Wegunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist, führt zur wohlbekannten Bragg-Bedingung:

$$2d \sin \Theta = n\lambda, \quad n \in \mathbb{N}. \quad (3.37)$$

Eine abstraktere Formulierung (siehe [66]) lässt sich leichter auf den 2 dimensionalen Fall (s. RHEED) übertragen. Die Elektronendichte im Festkörper (mit primitiven Translationsvektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 und \mathbf{a}_3) sei gegeben durch:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \exp \{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}\}. \quad (3.38)$$

Sie Summation geht über alle möglichen Linearkombinationen der *reziproken Gittervektoren* $\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3$ mit $v_1, v_2, v_3 \in \mathbb{Z}$. Dabei sind

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad (3.39)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad (3.40)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (3.41)$$

die *reziproken Gittervektoren*²⁹. Eine notwendige Bedingung für konstruktive Interferenz ist, dass einfallende Röntgenstrahlen (mit Wellenvektor \mathbf{k}) so gebeugt werden, dass gilt:

$$\Delta \mathbf{k} \equiv \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}. \quad (3.42)$$

Dabei ist \mathbf{k}' ist der Wellenvektor der gebeugten Röntgenstrahlen und \mathbf{G} ein reziproker Gittervektor. Gleichung (3.42) ist aber keine hinreichende Bedingung, da aufgrund von Gittersymmetrien auch in diesem Fall die gebeugten Strahlen aller Netzebenen destruktiv interferieren können.

3.5.2 2Θ - Θ -scans

Zur Routinemessung zur Charakterisierung von dünnen Schichten gehört zumindest ein 2Θ - Θ -scan mit einem Röntgendiffraktometer. Bei NTT war das verwendete eines der Firma Rigaku mit Drehanode aus Kupfer ($\lambda(\text{Cu}_{K\alpha}) = 1.54056 \text{ \AA}$). Gemessen wurde das Intervall $5^\circ \leq 2\Theta \leq 85^\circ$ im sog. *step mode* mit einer Schrittweite von 0.01° . Bei einer Geschwindigkeit von $8^\circ/\text{min}$ ergibt sich eine „Belichtungszeit“ von $0.075 \frac{\text{s}}{\text{step}}$. Die Beschleunigungsspannung betrug 40 kV, die Stromstärke 50 mA.

Abb. 3.16 zeigt ein typisches Diffraktogramm nach Abzug der simulierten Hintergrundintensität. Sichtbar sind die $(0\ 0\ 2n)$ Reflexe mit $n=1, 2, 3, 4$ und 5 sowie die drei Substratpeaks. Die Reflexe $(0\ 0\ 2n - 1)$ sind aus Symmetriegründen (bcc-Anordnung der Cu-Atome in der Elementarzelle) unterdrückt. Bei 27.5° und bei 62° sind außerdem noch Reflexe zu erkennen. Da ihre Intensitäten jedoch tausendmal geringer, verglichen mit den Filmpeaks, liegen, werden sie nicht weiter betrachtet. Andere Reflexe werden nicht beobachtet, es liegt also epitaktisches Wachstum vor.

Abb. 4.22 in Kapitel 4.8.1 zeigt die Pulverdiffraktogramme verschiedener Kuprate. Diese Messungen wurden mit Hilfe eines Siemens D5000 Diffraktometers an der TU-Darmstadt durchgeführt. Das Messintervall reicht von 20° bis 90° ; Anodenspannung bzw. -Strom betrugen 40 kV bzw. 40 mA. Die Schrittweite beträgt auch hier 0.01° .

Jede Messung beinhaltet eine Justage beider Kreise (2Θ und Θ) auf einen gemeinsamen Nullpunkt. Dies ist darin begründet, dass das Substrat im Probenhalter und der Probenhalter in der Probenhalteraufnahme nicht jedesmal mit der Genauigkeit des Goniometers (0.005°) ausgerichtet werden können.

²⁹Jeder Vektor ist orthogonal zu Zweien des reziproken Gitters: $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$

3.5.3 Nelson-Riley-Methode

Über die Gleichung 3.37 kann für jede Position eines Reflexes ein Wert für den Netzebenenabstand ausgerechnet werden. Reine Mittelwertbildung liefert jedoch nicht das beste Ergebnis. Nelson und Riley [95] untersuchten die systematischen Fehler dieser Art von Messung. Ihr Ergebnis: Der größte Beitrag zum Fehler kommt dadurch zustande, dass bei kleineren Winkeln Θ die Reflektivität höher ist und die Zählrate zunimmt. Auf einen Beugungsreflex bezogen heißt das, dass die dem kleineren Winkel zugehörige Flanke erhöht ist, während die andere erniedrigt ist. Das Maximum der Intensität erscheint bei erniedrigtem Winkel; der berechnete Netzebenenabstand ist zu groß. Qualitativ sieht man das am Beispiel einer Gaußkurve:

$$f(x) = \exp\{-x^2\} - x \quad (3.43)$$

$$\Rightarrow f'(x) = -2x \exp\{-x^2\} - 1 \quad (3.44)$$

$$f'(x) \equiv 0 \Rightarrow x \leq 0 \quad (3.45)$$

Eine Gaußkurve hat ihr Maximum bei $x = 0$. Zieht man die Gerade $g(x) = x$ ab, so verlagert sich das Maximum zu kleineren x hin.

Diesen Effekt beobachtet man tatsächlich; er ist um so stärker ausgeprägt, je kleiner Θ ist. Abb. 3.17 und Tabelle 3.2 zeigen grafisch und numerisch berechnete Netzebenenabstände für die Reflexe (004) bis (00 10). Nelson und Riley schätzen diesen systematischen Fehler ab und geben folgende Korrekturfunktion an:

$$\text{NR}(\Theta) = \frac{\cos^2 \Theta}{\sin \Theta} + \frac{\cos^2 \Theta}{\Theta}. \quad (3.46)$$

Der gemachte Fehler in d wird linear in $\text{NR}(\Theta)$. Die Extrapolation $\text{NR}(\Theta) \rightarrow 0$ liefert den korrigierten Netzebenenabstand und .

(hkl)	2Θ (°)	Θ (rad)	NR (Θ)	$d(\Theta, h, k, l) = \frac{l\lambda}{2\sin \Theta}$ (Å)
(0 0 4)	28.55	0.249	7.579	12.496
(0 0 6)	43.46	0.379	4.606	12.483
(0 0 8)	59.23	0.517	2.992	12.47
(0 0 10)	76.32	0.666	1.929	12.467
$\text{NR}(\Theta) = \frac{\cos^2 \Theta}{\sin \Theta} + \frac{\cos^2 \Theta}{\Theta}$				
$d(\text{NR}(\Theta)) = \underbrace{(14.45613 \pm 0.00254)}_d + (0.00535 \pm 5.3 \cdot 10^{-4})\text{NR}(\Theta)$				

Tabelle 3.2: Nelson-Riley-Methode

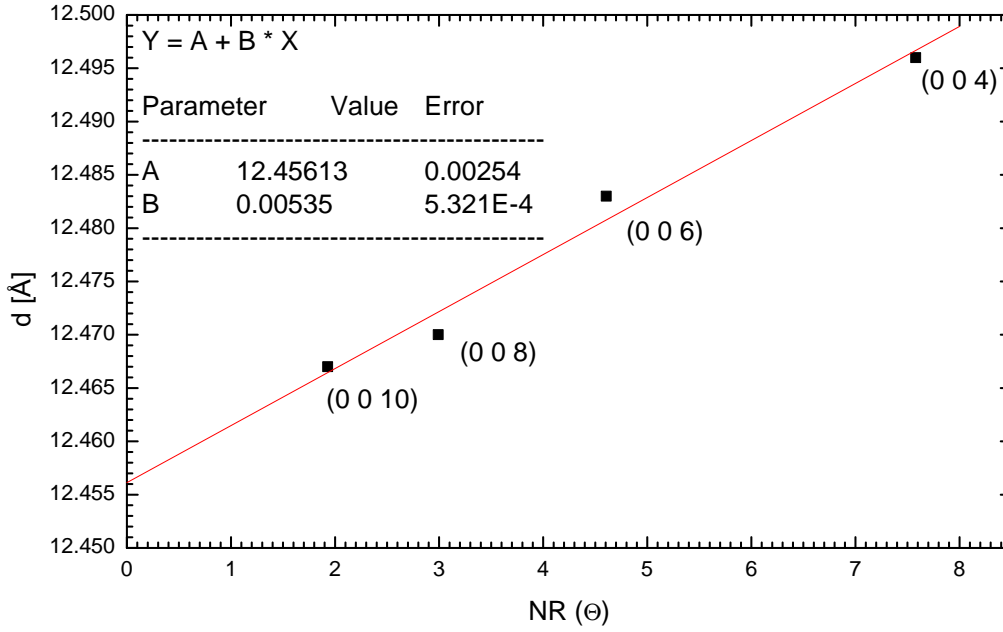


Abbildung 3.17: Nelson-Riley-Methode: Extrapolation: $d(NR(\theta) \equiv 0)$

3.5.4 Rietvelt-Verfeinerung

Die Gleichungen 3.37 und 3.42 stellen notwendige Bedingungen für das Eintreten von konstruktiver Interferenz und das Auftreten von Beugungsreflexen dar. Die Winkelabhängigkeit der Reflexe lässt Rückschlüsse auf das Kristallgitter zu.

Die zusätzliche Berücksichtigung der relativen Intensitäten der Beugungsbilder lässt Rückschlüsse auf die Elemente und ihre Position innerhalb der Einheitszelle zu. Das dabei auftretende Problem ist, dass während aus der bekannten Lage der Atome das Beugungsbild direkt berechnet werden kann, der umgekehrte Weg nicht möglich ist. Die (komplexwertige) *Streuamplitude* eines Kristalls ist bei $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}$ definiert als

$$F_{\mathbf{G}} = N \sum_j \int_{\text{Einheitszelle}} n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \exp \{ -i\mathbf{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \} dV \exp \{ -i2\pi(v_1x_j + v_2y_j + v_3z_j) \}. \quad (3.47)$$

Die gestreute Intensität ist proportional zu $\frac{1}{N} F_{\mathbf{G}}^* F_{\mathbf{G}}$ und damit reell. Es ist klar, dass die Gleichung nicht so aufgelöst werden kann, dass die Lage der einzelnen Atome (x_j, y_j, z_j) direkt abgelesen werden können. Die Lösung des Problems besteht darin, an einem Modellkristall so lange systematisch Veränderungen bezüglich der Atompositionen und der Gitterparameter vor-

zunehmen, bis berechnetes und gemessenes Beugungsbild möglichst gut übereinstimmen. Dazu wurde in der vorliegenden Arbeit das Computerprogramm FULLPROF³⁰ verwendet. Es erlaubt u.a. das Fitten der relativen Atompositionen (x, y, z) innerhalb der Einheitszelle, die Winkel α, β, γ , die Abmessungen der Einheitszelle a, b, c , sowie das Abziehen einer Hintergrundintensität und die Berücksichtigung der Abweichung der Reflexlage bei nichtplaner Probengeometrie. Details zur Verwendung von FULLPROF sind zu finden in [32].

3.5.5 Reflektivität

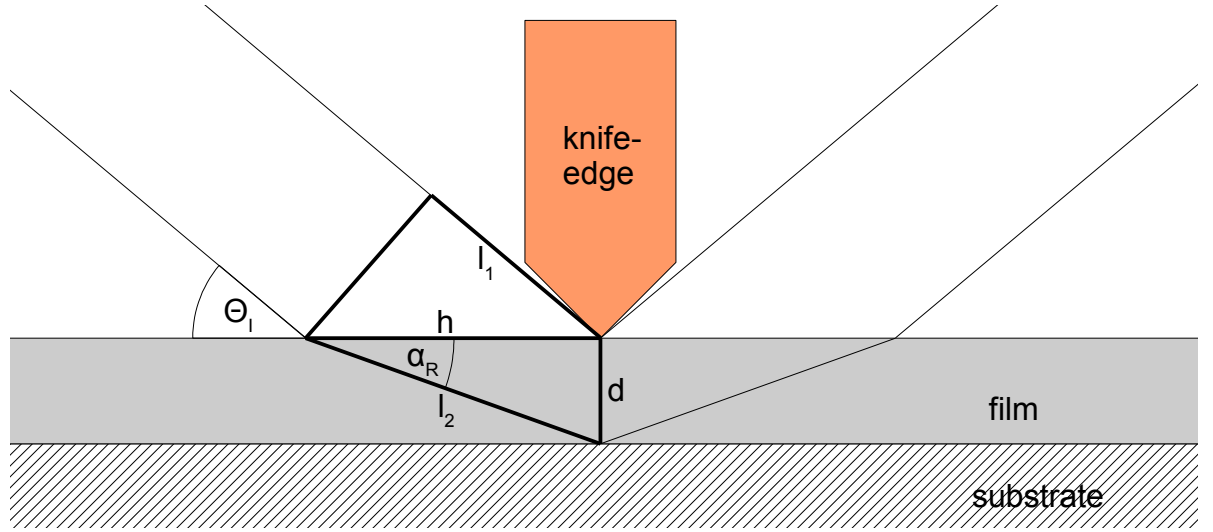


Abbildung 3.18: Probengeometrie der Reflektivitätsmessung zur Bestimmung der Schichtdicke.

Bei Betrachtung des Energieflusses beim Übergang von ebenen elektromagnetischen Wellen vom optisch dichteren Medium zum optisch dünneren Medium stellt sich heraus (s. [55]), dass die gebrochene Welle in Richtung des optisch dünneren Mediums exponentiell abklingt. Es wird also keine Energie in das optisch dünnere Medium übertragen, obwohl noch elektrische Felder hineinragen. Dies zeigt auch die Normalkomponente des Poynting-Vektors:

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{n} = \frac{c^2}{8\pi\omega\mu'} \Re \{ \mathbf{n} \cdot \mathbf{k}' |E'_0|^2 \} = 0, \quad (3.48)$$

da $\mathbf{n} \cdot \mathbf{k}' = k' \cos \alpha'$ rein imaginär ist. Der Winkel α' zum Lot, in dem der reflektierte Strahl die Grenzfläche verlässt, ist gleich dem Winkel α des einfallenden Strahls zum Lot. Es liegt *Totalreflektion* vor.

Angewendet auf die Situation einer dünnen Schicht, welche im Fall einer Kupratschicht im

³⁰FULLPROF.2k Version 4.00 - May2007-ILL JRC

Vergleich zum Substrat optisch dichter ist, tritt an dieser Grenzfläche Totalreflektion auf. Dies ist der Unterschied zur Röntgenbeugung an den Netzebenen eines Kristalls.

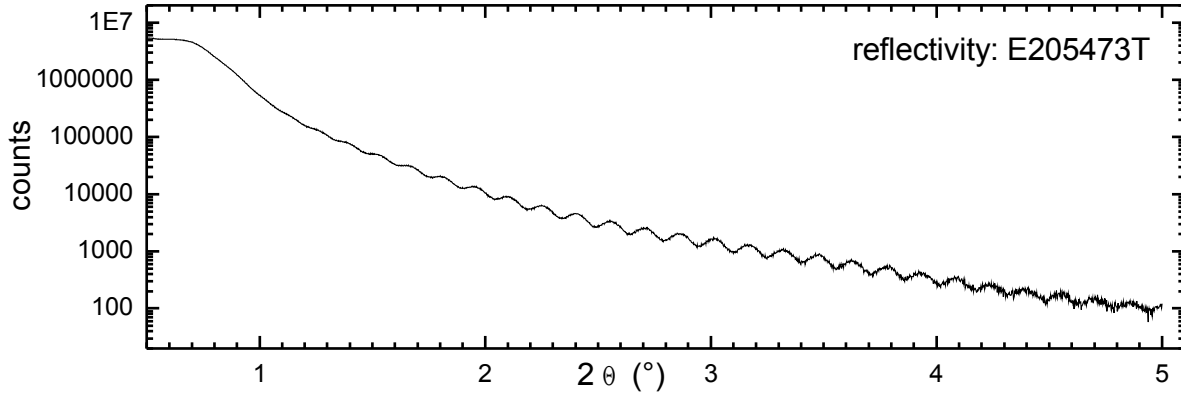


Abbildung 3.19: Röntgenreflektivität an E205-473T.

Abbildung 3.18 veranschaulicht die Strahlgeometrie der Reflektivitätsmessung. Der Röntgenstrahl wird an der Grenzflächen Luft - dünne Schicht und dünne Schicht - Substrat reflektiert. Die gesamte reflektierte Intensität ist maximal, wenn beide reflektierten Strahlen die gleiche Phasenlage haben, wenn also der Wegunterschied in der Kupratschicht ein Vielfaches der Wellenlänge der $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Wellenlänge ist. Dabei wird der Röntgenstrahl beim Übergang in die Kupratschicht gemäß einer Variante des Snelliusschen Brechungsgesetzes vom Lot weg gebrochen.

$$\frac{\cos \Theta}{\cos \alpha} = \frac{n_{\text{Film}}}{n_{\text{Luft}}} \quad (3.49)$$

Bei der Brechung werden die Winkel zwischen Strahl und Oberfläche definiert. Deshalb treten in Gl. 3.49 Kosinusterme statt der wohlbekannten Sinusterme auf.

Aus der Abbildung 3.18 ergeben sich die Größen l_1 , l_2 und der Wegunterschied ΔL zu:

$$l_2 = \frac{d}{\sin \alpha} \quad (3.50)$$

$$l_1 = \underbrace{\frac{d}{\tan \alpha}}_h \cos \Theta \quad (3.51)$$

$$\Rightarrow \Delta L = 2(l_2 - l_1) = 2 \frac{d}{\sin \arccos \left(\frac{n_1}{n_2} \cos \Theta \right)} \left(1 - \frac{n_1}{n_2} \cos^2 \Theta \right) \quad (3.52)$$

Aus der Bedingung für konstruktive Interferenz ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen

Θ und m :

$$\Delta L = m\lambda; \quad m \in \mathbb{N} \quad (3.53)$$

$$\Rightarrow m = \frac{2d}{\lambda} \frac{1}{\sin \arccos\left(\frac{n_1}{n_2} \cos \Theta\right)} \left(1 - \frac{n_1}{n_2} \cos^2 \Theta\right). \quad (3.54)$$

Die Gleichung 3.54 eignet sich nicht nur, um aus der Winkelabhängigkeit aller Interferenzmaxima die Dicke d zu ermitteln, sondern auch das Verhältnis der Brechungsindizes. Dazu ist die Ordnung m gegen $\cos \Theta$ aufzutragen und d und $\frac{n_1}{n_2}$ als Parameter an die Kurve anzufitten.

Abbildung 3.19 zeigt die reflektierte Intensität einer Kupratschicht für den Bereich $0.5^\circ < 2\Theta < 5^\circ$. Mit dem Auge ist das Wellenmuster nur bei logarithmischer Darstellung zu erkennen.

3.6 μ SR

	Teilchen	Symbol	Ladung	Masse [GeV/ c^2]
erste Generation				
Quark	up	u	$+\frac{2}{3}$	0.003
"	down	d	$-\frac{1}{3}$	0.006
Lepton	Elektron	e^-	-1	0.00051
"	Elektronneutrino	ν_e	0	$< 3 \cdot 10^{-9}$
zweite Generation				
Quark	charm	c	$+\frac{2}{3}$	1.3
"	strange	s	$-\frac{1}{3}$	0.14
Lepton	Myon	μ^-	-1	0.106
"	Myonneutrino	ν_μ	0	$< 1.9 \cdot 10^{-4}$
dritte Generation				
Quark	top	t	$+\frac{2}{3}$	174
"	bottom	b	$-\frac{1}{3}$	4.3
Lepton	Tauon	τ^-	-1	1.77
"	Tauonneutrino	ν_τ	0	$< 1.82 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 3.3: Fermionen [37].

μ SR³¹ ist eine leistungsfähige Methode zur Untersuchung von Magnetismus in Festkörpern. Eine übersichtliche, aber ausführliche Einleitung bietet [79]. Die im folgenden zusammengefasste Methode wird am PSI³² praktiziert. Dabei dienen implantierte (Anti-)Myonen als Sonden zur Detektion von lokalen magnetischen Momenten in Materie.

³¹Übliche Bezeichnungen für μ SR sind: Myon Spin Rotation, Myon Spin Relaxation, Myon Spin Resonance spectroscopy

³²Paul Scherrer Institut, CH-5232 Villigen PSI, Schweiz

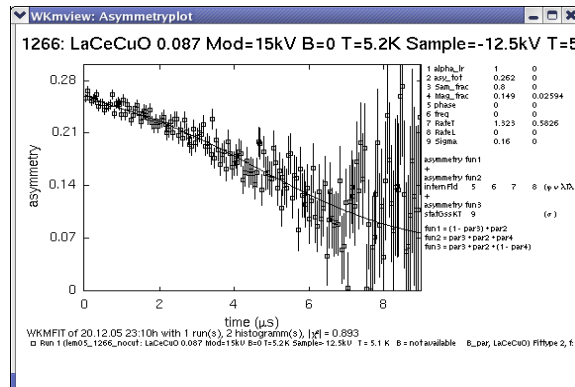
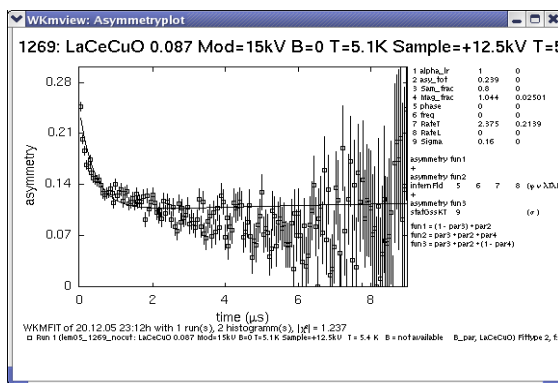
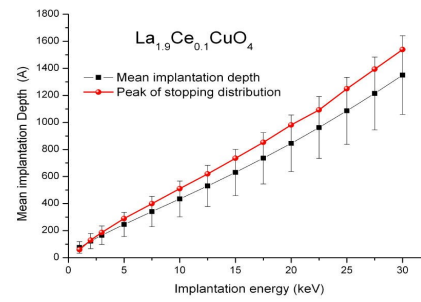
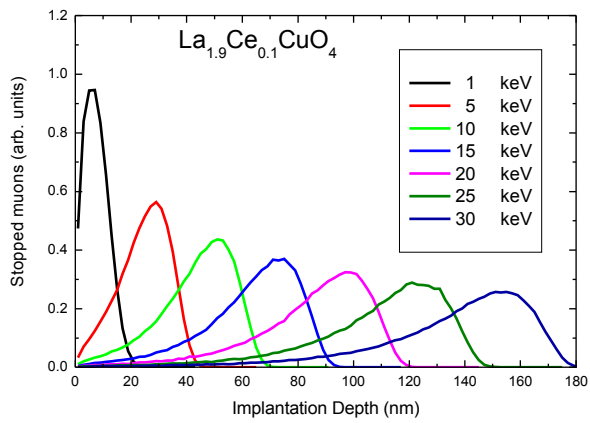
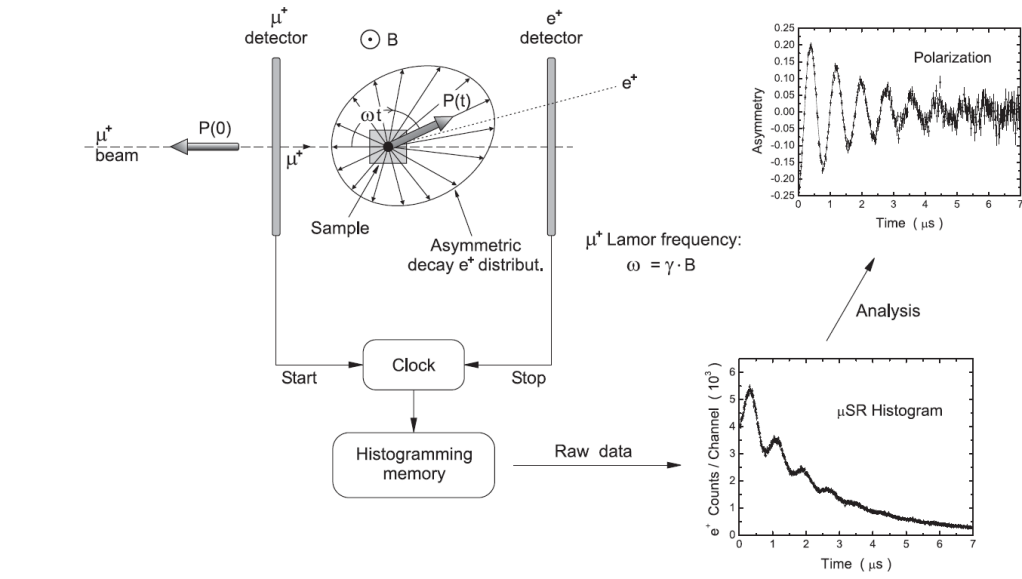


Abbildung 3.20: Prinzip der Myon Spin Rotation. Erläuterungen siehe Text.

Myonen sind Leptonen der 2. Generation (s. Tabelle 3.3 der Fermionen; einige Bosonen sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst); sie sind wie Elektronen einfach negativ geladen, haben halbzahliges Spin ($s = \pm \frac{1}{2}\hbar$), eine Lebensdauer von $2.2 \mu\text{s}$ und ein magnetisches Moment von $4.84 \cdot 10^{-3} \mu_B$. Im Experiment werden Pionen durch Beschuss von Kohlenstoff- oder Berylliumtargets durch Protonen mit $E_{\text{Proton}} \geq 500 \text{ MeV}$ aus einem Ringzyklotron erzeugt; diese zerfallen aufgrund schwacher Wechselwirkung nach einer Lebensdauer von 26 ns zu Antimyonen und Muonneutrinos:

$$\pi^+ \longrightarrow \mu^+ + \nu_\mu. \quad (3.55)$$

Für das Experiment wichtig sind diejenigen Pionen, die nahe der Oberfläche des Targets thermalisieren. Der Pionzerfall ist ein Zweikörperzerfall. D.h. dass Antimyonen (im Folgenden kurz Myonen genannt), die aus solchen Pionen entstehen (*surface myons* [107]), nur eine definierte kinetische Energie (4.1 MeV) und entsprechend nur einen bestimmten Impuls ($29.8 \frac{\text{MeV}}{c}$) haben können. Ebenfalls wichtig ist die Tatsache, dass der Spin der entstandenen Myonen aufgrund einer Paritätsverletzung des Pionzerfalls antiparallel zum Impuls ausgerichtet ist. Myonen, die sich alle in einer Richtung vom Target entfernen, sind zu nahezu 100 % spinpolarisiert. Durch eine trickreiche Versuchsanordnung gelingt es, diese Myonen wiederum durch thermalisieren abzubremsen und sie durch eine angelegte elektrische Spannung ($0 - 30 \text{ keV}$) auf eine gewünschte Geschwindigkeit zu beschleunigen. Die Geschwindigkeit bestimmt wiederum die Eindringtiefe ($0 - 300 \text{ nm}$), in der die Myonen in die Probe implantiert werden. Anfangs noch zu 100 % spinpolarisiert wechselwirkt das magnetische Moment der Myonen mit dem Magnetfeld in der Probe, was in einer Präzessionsbewegung des magnetischen Moments resultiert. Nach einer Lebenszeit von $2.2 \mu\text{s}$ zerfallen die Antimyonen gemäß

$$\mu^+ \longrightarrow e^+ + \nu_e + \nu_{\bar{\mu}} \quad (3.56)$$

in ein Positron, ein Elektronenneutrino und ein Antimyonenneutrino. Dies ist nun ein Dreikörperzerfall; ein diskreter Wert für die Energie und den Impuls des Positrons ist nicht mehr gegeben. Das Positron wird entsprechend einer Winkelverteilung

$$N_{e^+}(\Theta, E) \propto 1 + a(E) \cos \Theta \quad (3.57)$$

emittiert und von einem Detektor registriert. Der Parameter a ist energieabhängig.

Bevor das Myon die Probe trifft, wird in einem Detektor ein Signal erzeugt, das eine Stoppuhr startet. Wenn das Positron ortsaufgelöst³³ detektiert wird, wird die Zeit gestoppt, die das Myon in der Probe verbracht hat. Aus der zeitabhängigen Winkelverteilung der Positronen können Rückschlüsse über die magnetischen Eigenschaften der Probe gezogen werden.

³³ „Ortsaufgelöst“ bedeutet hier: Es gibt einen 'linken' und einen 'rechten' Detektor. Entsprechend kann jedem Zerfall ein Austritt 'links' oder 'rechts' zugeordnet werden.

	Teilchen	Symbol	Spin	Masse [GeV/ c^2]	vermittelte WW
Photon	γ	1	0	0	el. mag.
W-Boson	W^+, W^-	1	+1, -1	80	schwache
Z-Boson	Z^0	1	0	91	schwache
Gluon	g	1	0	0	starke
Higgs-Boson		0	0	?	Gravitation

Tabelle 3.4: Bosonen [129]

In Abb. 3.20 (oben) ist das Funktionsprinzip einer μSR -Messung veranschaulicht. Eine Probe befindet sich zwischen einem Myonendetektor, der beim Durchfliegen eines Myons eine Stoppuhr startet, und einem Positronendetektor, der zu jedem Zählereignis (ein Myon wird in die Probe implantiert) die Informationen beiträgt, wann und in welche Richtung das Myon zerfallen ist. Eine Messung läuft so lange, bis eine gewünschte Anzahl an Ereignissen (vorzugsweise mindestens einige 100.000 für eine verbesserte Statistik bei langen Zeiten) registriert ist. Anhand der *Asymmetrie*, also der Differenz der Zählraten aus linkem und rechtem Detektor sind die Proben charakterisiert. Dies wird am einfachsten klar, wenn man einige Modellsysteme betrachtet.

Angenommen die Probe sei homogen magnetisch. Dann präzedieren die implantierten Myonen alle mit der gleichen (Lamor-) Kreisfrequenz

$$\omega = \frac{eB}{2m}. \quad (3.58)$$

Da alle implantierten Myonen spinpolarisiert waren, wird das Positron eines jeden Myons im Mittel in eine Richtung, die von der Zeit abhängt, emittiert. Die Asymmetriekurve oszilliert mit der gleichen Frequenz wie die Myonen. Damit ist ein Mittel gegeben, den Betrag des homogenen Magnetfelds in einer Probe zu bestimmen.

Beobachtet man eine gedämpfte Oszillation der Asymmetriekurve, so verlieren die Myonen die *Kohärenz*. Sie präzedieren mit unterschiedlichen Frequenzen; die Probe ist also inhomogen magnetisch.

Dabei können die Parameter Temperatur, Eindringtiefe und externes Magnetfeld variiert werden. Abb. 3.20 (mitte) zeigt die Stopp-Verteilung der Myonen in Abhängigkeit von der angelegten Beschleunigungsspannung. Mit zunehmender Tiefe wird die Verteilung breiter. Doch selbst bei 30 keV liegt die Tiefengenauigkeit noch bei ca. ± 20 nm. Rechts daneben ist die Energieabhängigkeit der mittleren Implantationstiefen gezeigt. Die Stoppverteilung ist nicht symmetrisch. Deshalb stimmen mittlere Implantationstiefe und Maximum der Stoppverteilung nicht überein.

Unten in Abb. 3.20 sind die Asymmetriekurven eines $\text{La}_{1.913}\text{Ce}_{0.087}\text{CuO}_4$ -Films links für Myonen, die dicht an der Oberfläche stoppen, und rechts für tiefer eindringende Myonen im Nullfeld bei ca. 5 K gezeigt. Die Kurven zeigen eine stark unterschiedliche Dämpfung, was eine magnetische Oberflächenschicht anzeigt. Weitere Ergebnisse sind in Kapitel 4.7 gezeigt.

3.7 Bulk-HTSL-Synthese

Kuprat	Reaktionsgleichung
LCCO	$38 \text{ La}_2\text{O}_3 + 40 \text{ CuO} + 4 \text{ CeO}_2 \rightleftharpoons 40 \text{ La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4 + \text{O}_2$
LCO	$1 \text{ La}_2\text{O}_3 + 1 \text{ CuO} \rightleftharpoons 1 \text{ La}_2\text{CuO}_4$
LYCO	$1 \text{ La}_2\text{O}_3 + 1 \text{ Y}_2\text{O}_3 + 2 \text{ CuO} \rightleftharpoons 2 \text{ LaYCuO}_4$
	$37 \text{ La}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Y}_2\text{O}_3 + 40 \text{ CuO} \rightleftharpoons 40 \text{ La}_{1.85}\text{Y}_{0.15}\text{CuO}_4$
PCO	$\text{Pr}_6\text{O}_{11} + 3 \text{ CuO} \rightleftharpoons 3 \text{ Pr}_2\text{CuO}_4 + \text{O}_2$
NCO	$\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{CuO} \rightleftharpoons \text{Nd}_2\text{CuO}_4$
LBCO	$2 \text{ La}_2\text{O}_3 + 8 \text{ BaCO}_3 + 12 \text{ CuO} \rightleftharpoons 4 \text{ LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 + 8 \text{ CO}_2 + 15 \text{ O}_2$
	$\text{La}_2\text{O}_3 + 4 \text{ BaO} + 6 \text{ CuO} \rightleftharpoons 2 \text{ LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 - \text{O}_2$

Tabelle 3.5: Stöchiometrische Verhältnisse bei der Synthese von Bulk-Kupraten.

Ein Vorteil mittels MBE hergestellter dünner Kupratschichten ist die hohe Kristallinität epitaktisch gewachsener Proben. Ein bedeutender Nachteil liegt in der geringen Masse der Schichten. Diese reichen z. B. nicht aus, um alle Fragen bezüglich der Sauerstoffstöchiometrie zu klären. Das Problem ist jedoch, dass bisher noch keine geeigneten Synthesebedingungen bekannt sind, um die elektron-dotierte Kuprat-Verbindung $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, als Bulkproben in der T'-Struktur herzustellen. Deshalb ist es der nächste logische Schritt, nach dünnen LCCO-Schichten auch die Herstellung solcher Volumenproben zu versuchen. Im Folgenden wird die Methode beschrieben, mit der in der vorliegenden Arbeit solche Proben herzustellen versucht wurde. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4.8.1 gezeigt.

Aus [121] ist bekannt, dass die Verbindungen $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) bei relativ tiefen Temperaturen mittels Hydroxidschmelzen synthetisiert werden können. Dabei offenbaren die Verbindungen $\text{La}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_4$ bzw. $\text{La}_{2-x}\text{K}_x\text{CuO}_4$ supraleitendes Verhalten für Temperaturen unterhalb von $T_c = 31 \text{ K}$ bzw. $T_c = 41 \text{ K}$. Dabei ist beim Abwiegen der Ausgangschemikalien streng auf das Verhältnis von La/M Atomen zu Cu Atomen zu achten. Ein leichter Überschuss an Cu Atomen macht sich durch eine CuO Phase im Röntgendiffraktogramm deutlich bemerkbar. Die Kuprate liegen in der T-Struktur vor und sind nicht elektrondotiert, sondern lochdotiert.

Aus [52] ist die Synthese von $(\text{La}, \text{Sm})_2\text{CuO}_4$ (in der T'-Struktur) mittels Hydroxidschmelze bekannt. Die Ausgangschemikalien werden in einer Schmelze aus KOH und NaOH bei 350° für

vier Tage in Luft erhitzt, danach schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt. Jedoch sind diese Proben weder supraleitend, noch zeigen sie nach Tempern Anzeichen von Supraleitung.

3.7.1 Synthesebedingungen

Es wurde mit unterschiedlichem Erfolg versucht, folgende Kuprate mittels Hydroxidschmelze zu synthetisieren: LCCO, LCO, LYCO, PCO, NCO und LBCO. Das Hauptaugenmerk lag dabei aus den oben genannten Gründen auf LCCO und als Vorstufe davon auf LCO. Tabelle 3.5 nennt die zugehörigen Reaktionsgleichungen. Zu beachten ist, dass im Falle von LBCO bei der Verwendung von BaO als Bariumquelle ein Sauerstoffdefizit auftritt. Es wird aber davon ausgegangen, dass die Schmelze selbst als Sauerstoffquelle dient.

Abbildung 3.21 zeigt den schematischen Aufbau des Rohrofens, der für die Synthese verwendet wurde. Ein Tiegel (Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Au) mit den Ausgangskemikalien und dem Hydroxid wird von einem gläsernen Tiegelhalter in mittlerer Höhe positioniert. Er befindet sich in einem Glasrohr, welches mittels O-Ringe gegen Eindringen von Luft abgedichtet ist. Vom unteren Flansch her wird als Schutzgas Argon eingelassen. Der Argonfluss beträgt $0.04 \frac{\text{l}}{\text{min}}$ bei Standarddruck. Er wird über ein Gasflussregler ausgangsseitig eingestellt. Das Glasrohr selbst wird von einem Aluminiumoxidrohr umschlossen, welches in direktem Kontakt mit dem Ofen steht. Das Glasrohr ist nötig, um einerseits die Schutzatmosphäre bereitzustellen und andererseits, um als Schutz für das Aluminiumoxidrohr vor den korrosiven Hydroxiden zu wirken. Vom Bodenflansch aus reicht ein Thermoelement bis an den Boden des Tiegels. So wird möglichst genau die Temperatur der Schmelze ermittelt. Als Nachteil dieser Anordnung stellt sich heraus, dass aufgrund der hohen thermischen Isolation der Temperaturverlauf an der Stelle des Tiegels deutlich zeitversetzt zum Temperaturverlauf der Heizdrähte des Ofens ist. Das macht die Reaktion sehr träge. Entsprechend müssen die PID Parameter für die Temperaturregelung gesetzt werden.

Die Ausgangskemikalien wurden mit einer Genauigkeit besser als $\pm 10 \text{ mg}$ bei einer Gesamtmenge zwischen 1 g und 3 g abgewogen und mittels Achat-Mörser in Luft vermischt, nachdem sie für einige Stunden bei etwa 400°C in einem Muffelofen getrocknet wurden. Die Menge an Natriumhydroxid betrug zwischen 2 g und 6 g. Nach Auffüllen der Tiegel mit Edukten und NaOH wurde der Tiegel zügig im Ofen positioniert. Anschließend wurde das Volumen innerhalb des Glasrohrs durch wiederholtes Abpumpen und Auffüllen mit Argon gespült und der Argonfluss eingestellt. Nach einer Trocknungsphase von ca. 1-2 Stunden bei ca. 190° wurde die gewünschte Temperatur eingestellt. Die Temperatur wurde zwischen 300° und 400° (im Wesentlichen etwas höher als die Schmelztemperatur von NaOH) variiert, die Reaktionszeit wurde zwischen 12 h und 84 h variiert. Auch der Abkühlprozess fand unter Argon statt und

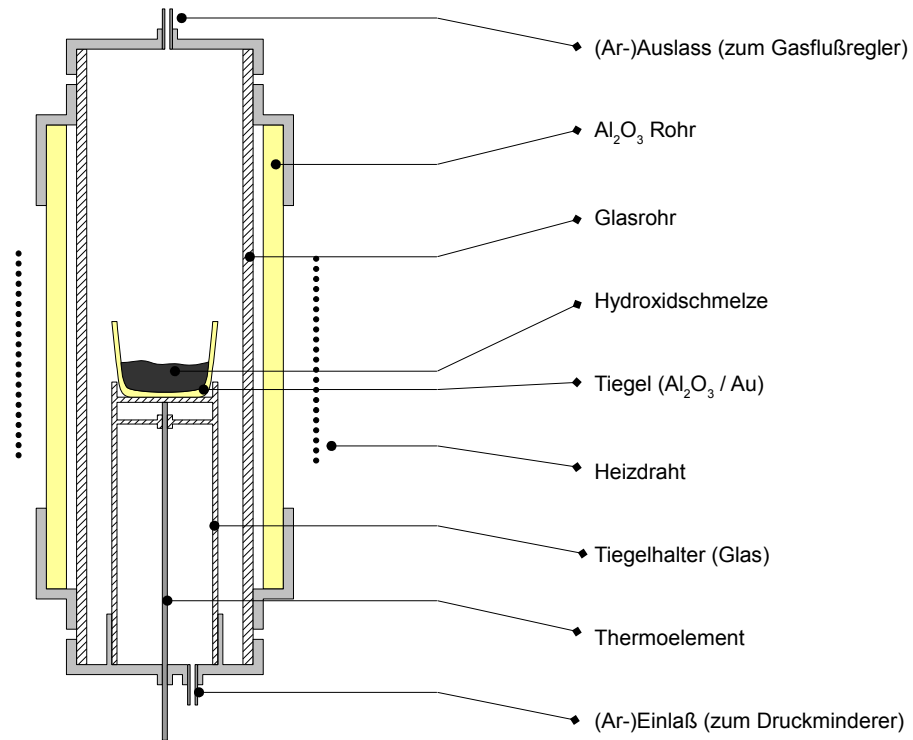


Abbildung 3.21: Schemazeichnung des Rohrofens zur Synthese von HTSL mittels Hydroxid Schmelze.

dauert ca. 2 Stunden. Daran schloss sich der Waschvorgang an, in dem das NaOH wieder entfernt wird. Abbildung 3.22 zeigt einen Al_2O_3 -Tiegel, gefüllt mit einer Masse aus LYCO und NaOH nach Entnahme aus dem Ofen. Beim anschließenden Waschvorgang wurde der Tiegel in ein Wasserbad gestellt, damit sich das NaOH löst und das Kuprat im Tiegel in Pulverform zurückbleibt. Nach Trocknen der Probe wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen und die entstandenen Phasen mittels Rietvelt-Verfeinerung (s. Kapitel 3.5.4) analysiert.

Es stellte sich heraus, dass der Tiegel (bei der Synthese von LCCO) bei der Entnahme eine tiefschwarze Substanz enthielten, während nach Waschen dieser Substanz diese in der Regel hellgrau geworden war. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass NaOH gelöst in Wasser Natronlauge bildet und die gewonnene Kuprat-Phase während des Waschvorgangs wieder zersetzt. Alternativ wurde auch Methanol (CH_3OH) als Lösungsmittel verwendet, jedoch nicht mit mehr Erfolg. Die Ergebnisse der Syntheseveruche sind in Kapitel 4.8.1 zusammengefasst.



Abbildung 3.22: Bulk-LYCO (KW07) nach Entnahme aus dem Ofen in einem Al_2O_3 Tiegel.

3.7.2 Fehlerbetrachtung

Das Glasrohr zur Trennung des Reaktionsraumes von der Umgebungsluft wirkt als thermische Isolation. Das macht das System sehr träge und erschwert die Temperaturkontrolle. Die Ausgangsleistung wurde auf 25 % der maximalen Ausgangsleistung begrenzt, um eine Überhitzung zu vermeiden. Dadurch dauert es etwa eine Stunde, um den Ofen auf Betriebstemperatur (ca. 300-400 °C) zu bringen bzw. zwei Stunden, um ihn auf unter 100 °C abkühlen zu lassen. Die Genauigkeit in der Zeitangabe liegt in etwa bei einer halben Stunde. Die Genauigkeit in der Temperatur bei etwa 20° Celsius; ermittelt durch wiederholtes Aufwärmen mit jeweils höherer Temperatur bis zum Schmelzpunkt des Flussmittels.

4 Kuprate

Eine hohe Zahl von Nobelpreisen, die für Arbeiten auf dem Gebiet der Supraleitung vergeben wurden, und ein breites Anwendungsgebiet für Technologie, die diesen Effekt nutzt (als Beispiel seien die supraleitenden Spulen genannt, die in vielen Labors starke Magnetfelder erzeugen („Superconducting coil“ ist eine Europäische Patentanmeldung, [53] für eine supraleitende Spule, „Vorrichtung zur Herstellung oxidischer Dünnschichten“ [64] und „Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperatur-Supraleiterschicht“ [65] sind weitere Patentschriften)), stellen Motivationen dar, Supraleiter zu erforschen. Was die Hochtemperatursupraleiter betrifft, so gibt es eine weitere: Bisher ist noch keine schlüssige Theorie der Hochtemperatursupraleiter bekannt, die alle betreffenden Effekte umfassend erklärt.

T'-LCCO Schichten sind die elektron-dotierten Hochtemperatursupraleiter mit der einfachsten Kristallstruktur [90] und damit die am nächsten liegende Möglichkeit Supraleitung in diesen Materialien zu untersuchen. Das Besondere an Lanthankupraten ist, dass sie je nach Dotierung (Sr oder Ce) loch- oder elektron dotiert vorliegen können und, dass beide Strukturen: T und T' hergestellt werden können. Dadurch unterscheiden sich Lanthankuprate von anderen Lanthanidkupraten wie z. B. $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ oder $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, welche beide elektron-dotiert sind. Es wäre ein enormer Durchbruch in Bezug auf den direkten, systematischen Vergleich zwischen loch- und elektron-dotierten Kupraten, wenn es gelänge, $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ in der T'-Struktur nicht nur als dünne Schicht, sondern als Volumenproben herzustellen.

Eine systematische Untersuchung des Phasendiagramms von 2-1-4 Kupraten ist in [73] zu finden. Ein direkter Vergleich zwischen elektron- und loch-dotierten HTSL ist bisher nicht möglich, da die einen in der T'- und die anderen in der T-Struktur vorliegen und die Cu-Atome unterschiedlich koordiniert sind.

Die Rolle des Sauerstoffs [113], [43], [152], [60] in Kupratsupraleitern ist noch nicht vollständig verstanden. Kikkawa et al. [62] beispielsweise offenbaren Daten zu den (Bulk-) T' 214-Verbindungen Ln_2CuO_4 (Ln=Pr, Nd, Sm und Eu). Es wird bemerkt, dass Sauerstoff-Leerstellen großen Einfluss auf das Ausbilden der Supraleitung hat. Diese Arbeit zeigt dies betreffend weitere Details.

Hier werden einige der Eigenschaften von etwa 150 LCCO-Proben gezeigt, welche im Rahmen dieser Doktorarbeit bei NTT in Japan hergestellt wurden.

Das Kapitel ist in die folgenden Abschnitte eingeteilt:

- Abschnitt 4.1 zeigt Röntgenstrukturuntersuchungen der c-Achse und die Dickenbestimmung durch eine Reflektivitätsmessung.
- Abschnitt 4.2 zeigt die Ergebnisse der Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands.
- Abschnitt 4.3 zeigt Lichtmikroskopaufnahmen und AFM-Bilder der Oberfläche einiger Proben.
- In Abschnitt 4.4 werden EXAFS-Messungen an Kupraten gezeigt.
- Abschnitt 4.5 zeigt gemessene XANES-Spektren.
- Abschnitt 4.6 zeigt Magnetisierungsmessungen einiger LCCO-Filme.
- Abschnitt 4.7 zeigt Ergebnisse von μ SR-, RBS-, RBS-Channeling- und ERDA-Messungen, die am PSI durchgeführt wurden.
- Abschnitt 4.8 zeigt unsere Versuche, die als dünne Schichten synthetisierbaren Kuprate auch als Bulk-Material herzustellen
- Abschnitt 4.9 fasst die Ergebnisse dieses Kapitels kurz zusammen und gibt einen Ausblick auf sinnvolle Folgeexperimente.

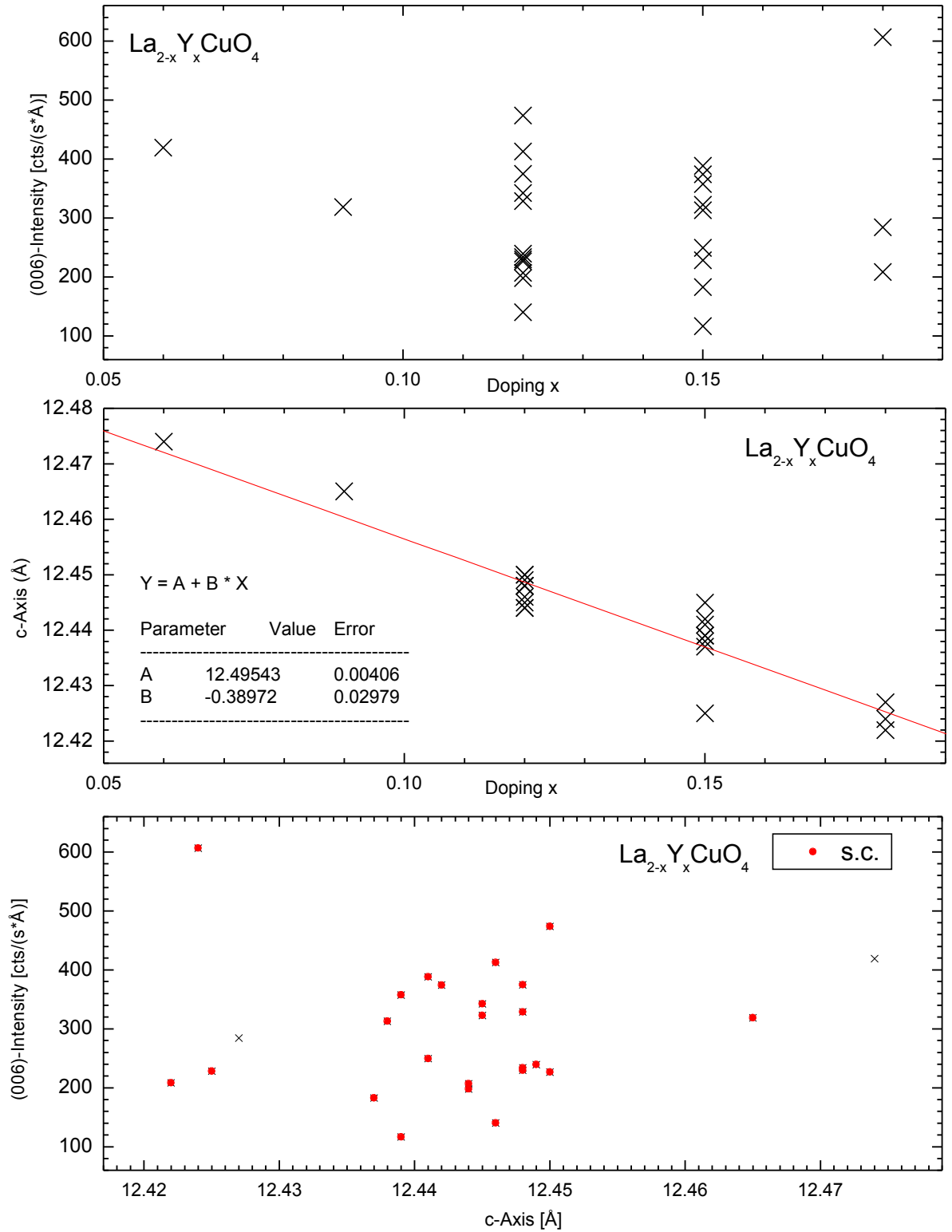


Abbildung 4.1: Röntgendaten aller LYCO Proben. Erläuterung siehe Text.

4.1 XRD

Abb. 4.1 zeigt die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchung der c -Achsenabhängigkeit der synthetisierten LYCO Filme für verschiedene Dotierungen. Oben zu sehen ist die Zählrate pro Schichtdicke gegen die am Depositions-Controller eingestellte Dotierung aufgetragen. In mittleren Bild ist die ermittelte c -Achse gegenüber der eingestellten Dotierung aufgetragen. Wie auch weiter unten im Fall vom LCCO zu sehen sein wird, hängt die c -Achse in guter Übereinstimmung linear von der Dotierung x ab. In diesem Fall ist die empirische Regel von Vegard (*Vegard's law* s. z.B. in [141]), die eigentlich besagt, dass die Gitterparameter von Legierungen linear von den Konzentrationen der beteiligten Atomen abhängt, auch für die vorliegenden Keramiken gültig. Die lineare Interpolation (rote Gerade) liefert:

$$c_{\text{LYCO}}(x) = (-0.38 \pm 0.030)x + (12.495 \pm 0.0041) \text{ \AA}. \quad (4.1)$$

Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit [62], wonach die Länge der c -Achse in 214-Verbindungen auch durch Ersetzen des Lanthanid-Atoms durch Pr, Nd, Sm bis zu Eu abnimmt. Unten in Abb. 4.1 wiederum ist die Zählrate über der c -Achse aufgetragen. Diejenigen Proben, die Supraleitung zeigen, sind rot markiert. Bis auf zwei Proben sind alle supraleitend. In Abb. 4.7 sind die entsprechenden Übergangstemperaturen gezeigt.

In Abb. 4.2 sind die entsprechenden Schaubilder der LCCO Proben gezeigt. Im oberen Bild sind diejenigen Proben, die eine Dicke größer gleich 3000 Å aufweisen, durch rote Sternchen gekennzeichnet. Proben mit Dicken zwischen 2000 Å liegen nicht vor. Die lineare c -Achsenabhängigkeit (mitte) ergibt sich zu:

$$c_{\text{LCCO}}(x) = (-0.726 \pm 0.015)x + (12.519 \pm 0.0019) \text{ \AA}. \quad (4.2)$$

Diejenigen Proben, die in eckigen Klammern geplottet sind, sind von der linearen Regression ausgenommen, da sie dem linearen Verhalten nicht unterliegen und offenbar das Ergebnis verfälschen würden. Analog zu Abb. 4.1 (unten) sind die supraleitenden Proben markiert.

Zum Vergleich zeigt Abb. 4.3 die c -Achsenabhängigkeiten von ECCO ($\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$), PCCO ($\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$) und SCCO ($\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$). Diese 2-1-4 Kuprate wurden von Y. Krockenberger mittels MBE hergestellt (s. [75], [148]). Außerdem gezeigt ist die c -Achsenabhängigkeit von PCCO Bulk Proben, hergestellt von Brinkmann et al. [16].

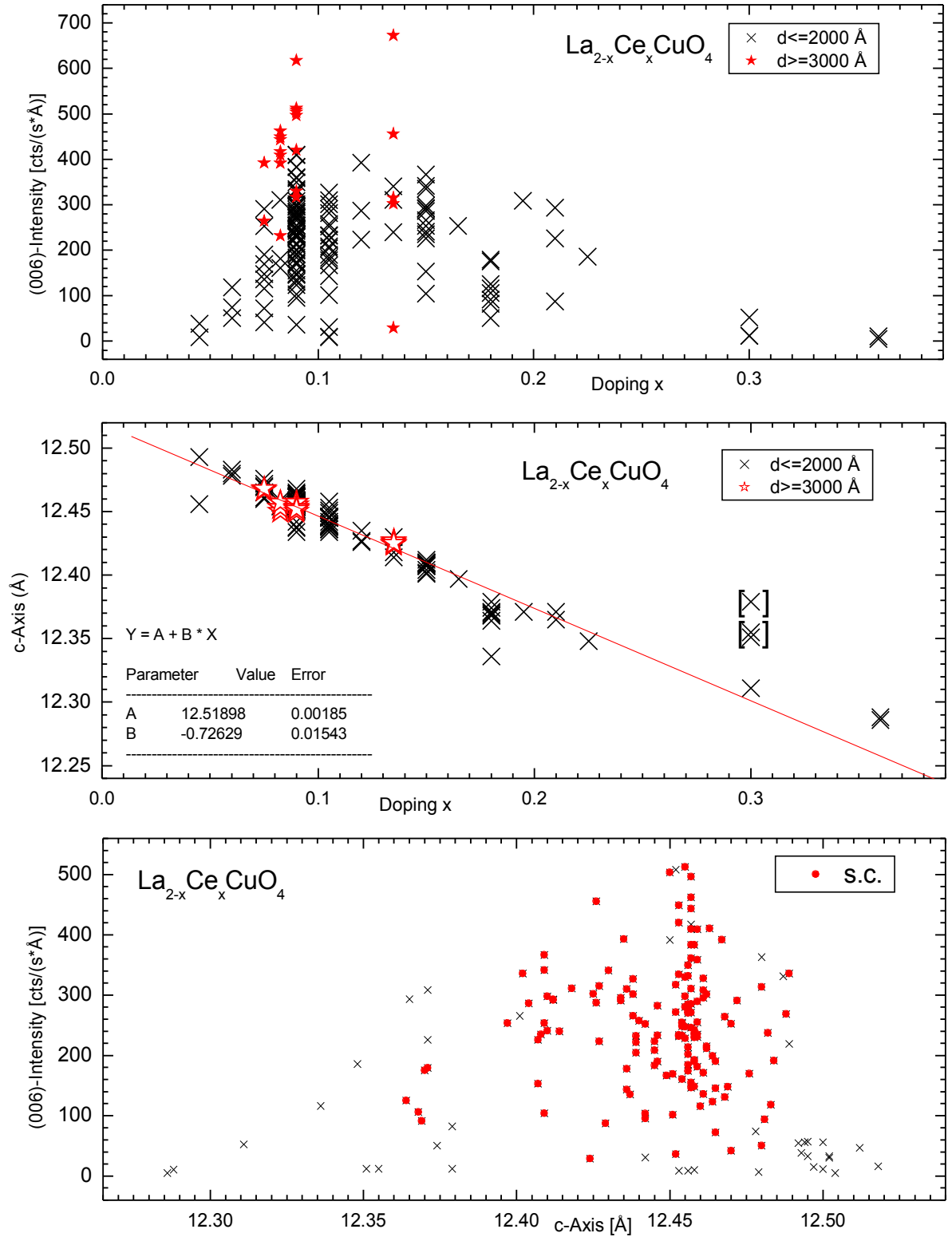


Abbildung 4.2: Röntgendaten aller LCCO Proben. Erläuterung siehe Text.

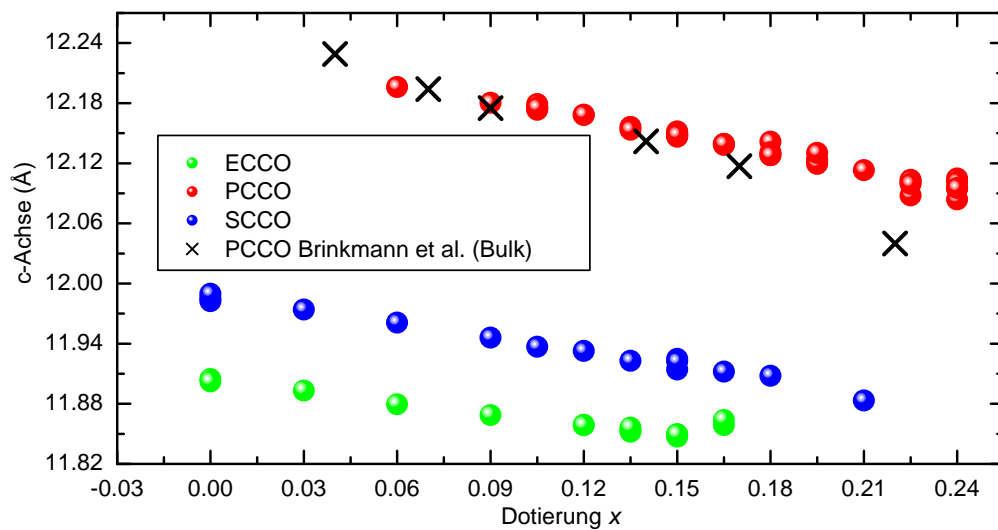


Abbildung 4.3: Abhängigkeiten der c-Achsen von der Dotierung für ECCO, PCCO und SCCO zum Vergleich (aus [148])

Schließlich zeigt Abb. 4.4 eine Rietvelt-Verfeinerungsrechnung (rote Kurve), angefitet an ein gemessenes Röntgendiffraktogramm einer epitaktischen LCCO Schicht. Nicht in der Simulation berücksichtigt sind der (001)- und der (00 10) Reflex. Diese Reflexe überlagern sich mit anderen Reflexen des berechneten Pulverdiffraktogramms. Die vorliegenden drei jedoch genügen, um die Verlässlichkeit der Röntgenmessungen zu überprüfen. Die simulierten c-Achsen liegt im Fehlerbereich der mittels Nelson-Riley-Methode (s. Kap. 3.5.3) berechneten c-Achsen.

Wie oben schon angedeutet, gehorcht die Ce-Dotierung Vegards Regel für Legierungen. Mit zunehmender Cer Substitution verkürzt sich die c-Achse. Analog verkürzt sie sich auch, wenn LCCO nicht durch Ce dotiert wird, sondern, wenn alle Lanthanatome, wie in Abb. 4.3 gezeigt, durch Pr, Sm oder Eu ersetzt werden. Auch diese Verbindungen folgen Vegards Regel, wenn sie mit Ce dotiert werden: Ce Dotierung *verkleinert* die c-Achse. Obwohl die Ionendurchmesser von La bis Eu schrumpfen, sinkt die Wirkung der Ce-Dotierung nicht: mit zunehmender Ordnungszahl des Lanthanidatoms bleibt das Gefälle einer Regressionsgeraden von La bis Sm bei etwa knapp 30 %.

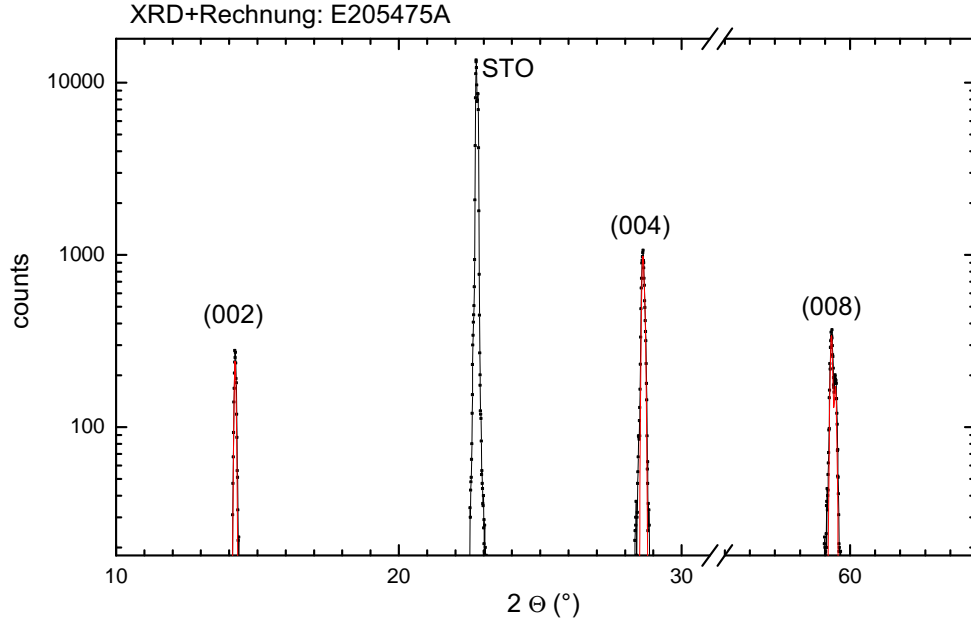


Abbildung 4.4: Rietvelt-Verfeinerung an LCCO (E205475A)

Reflektivität

Gleichung (3.54) eignet sich, um m gegen Θ (in rad) aufzutragen und die zwei Parameter P_1 und P_2 zu fitten.

$$m(\Theta) = P_1 \frac{1}{\sin \arccos(P_2 \cos \Theta)} (1 - P_2 \cos^2 \Theta) \quad (4.3)$$

Ergebnis: P_2 ist praktisch 1 und P_1 ergibt 756.69 ± 1.01 . Multiplikation mit $\frac{1.541 \text{ \AA}}{2}$ ($P_1 = \frac{2d}{\lambda}$) ergibt eine Dicke von 583.0 \AA für die Probe, die laut Herstellungsparameter 600 \AA dick sein sollte (3% Fehler).

Neutronenreflektivität ergibt 2470 nm Dicke (statt 3000 , 17.7% Fehler) für die Probe E205-342. Dieser relative Fehler umgerechnet auf die Dicke der Probe E2005-475 ergäbe eine wirkliche Dicke von 494 \AA .

Insgesamt stehen damit drei verschiedene Methoden zur Bestimmung der Schichtdicke zur Verfügung: Messung der Depositionsdauer, Neutronenreflektivität und Röntgenreflektivität.

Das arithmetisches Mittel ist: $\frac{1}{3}(600 + 583 + 494) \text{ \AA} = 559 \text{ \AA}$ mit der Standardabweichung¹ von

$$^1 s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

56.9 Å. Die größte Abweichung zeigt die Neutronenreflektivität. Eine Mögliche Ursache für die deutlich unterschiedlichen Werte könnte in einer kristallographischen Zwischenschicht zwischen Film und Substrat liegen (vgl. Channeling-Messung in Kap. 4.7).

Zusammenfassend sind folgende Tatsachen aus den Röntgendaten ablesbar:

- Dotiertes LYCO und dotiertes LCCO gehorcht weitestgehend dem Gesetz von Vegard (s. Gl. 4.2)
- Die kristalline Qualität von mittels MBE hergestellten LCCO Filmen ist im Bereich von $x \approx 0.1$ am besten. Dieser liegt im Bereich maximaler kritischer Temperatur T_c (s. Kapitel 4.2).
- Vom Bereich $x \approx 0.1$ nimmt die Kristallinität im Wesentlichen linear zu höheren Dotierungen (ca. $x = 0.3$) hin ab.
- Vom Bereich $x \approx 0.1$ nimmt die Kristallinität im Wesentlichen linear zu tieferen Dotierungen (ca. $x = 0.05$) hin ab.
- Bei Dotierungen $x \geq 0.3$ ist die kristalline Qualität nicht mehr reproduzierbar. Sie schwankt stark von Probe zu Probe. Proben aus dem gleichen MBE-Lauf zeigen im Wesentlichen trotzdem gleiche Qualität.

Fehlerabschätzung der Werte für die ermittelten c-Achsen

Aus der einschlägigen Literatur bekannt ist die Länge der c-Achse von STO: $c(\text{STO})=3.905 \text{ Å}$. Die Nelson-Riley-Methode produziert diesen Wert exakt. Dadurch, dass mit linearer Regression gearbeitet wird, liefert diese Methode stets einen statistischen Fehler, der alle drei errechneten Stellen nach dem Komma bestätigt. Damit können die angegebenen Werte mit einer Auflösung eines Tausendstel Å als sicher angesehen werden ($\Delta c \leq 0.001 \text{ Å}$).

4.2 Spezifischer elektrischer Widerstand

Gl. 4.2 gibt die c-Achsenabhängigkeit von der Dotierung an. Umgekehrt ist es genauso möglich, aus der Länge einer c-Achse die Dotierung auszurechnen:

$$x_{\text{LCCO}}(c) = 17.244 - 1.377c_{\text{LCCO}} \quad (4.4)$$

Damit sind die realen Dotierungen für die nachfolgenden Betrachtungen besser wiedergegeben als durch die Deposition-Controller Einstellungen während des Wachstums.

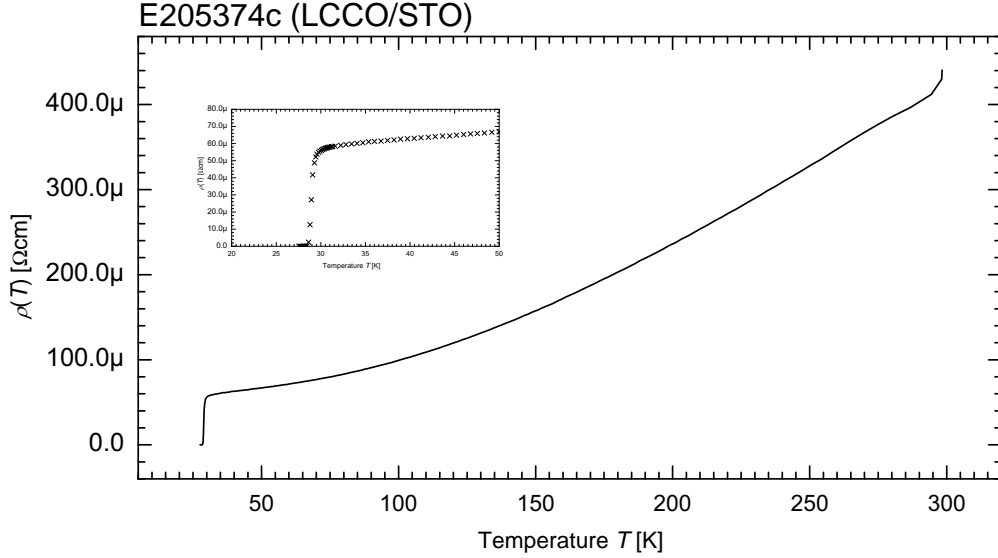


Abbildung 4.5: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von LCCO (E205-374c). Der Bereich des Übergangs zur Supraleitung ist vergrößert dargestellt.

Abb. 4.5 zeigt eine typische Widerstandsmessung. Der spezifische Widerstand ist als Funktion der Temperatur gegeben. Der Übergang in die supraleitende Phase ist vergrößert angegeben. Eine solche Messung gehört zur Standardprozedur nach der Synthese einer dünnen Schicht. Durch sie sind die Größen spezifischer Widerstand bei Raumtemperatur $\rho(RT)$, spezifischer Widerstand vor dem Übergang in die Supraleitung $\rho(SL)$, kritische Temperatur T_c und Übergangsbreite ΔT bekannt.

Abb. 4.6 fasst die Ergebnisse aller Widerstandsmessungen der LCCO-Filme zusammen. Oben ist der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur $\rho(RT)$ als Funktion der Dotierung gezeigt. Der Bereich minimaler Leitfähigkeit ist sehr breit ausgeprägt. Das Minimum selbst liegt etwa bei $x = 0.18$. Die Dotierung wurde anhand der c-Achse gemäß Gl. 4.4 berechnet. Die supraleitenden Proben sind rot gekennzeichnet. Mittig sind die Übergangstemperaturen $T_c(x)$ dotierungsabhängig geplottet. Filme mit Dicken größer gleich 3000 \AA sind durch rote Sternchen dargestellt. Diejenigen Messpunkte, die grün gekennzeichnet sind, erscheinen auch im unteren Bild, in dem T_c gegen die normierte Röntgenintensität des (006)-Reflexes aufgetragen ist. Dabei sind sie so gewählt, dass sie für die jeweilige Dotierung die Proben mit höchstem T_c repräsentieren. Im unteren Bild ist die Sprungtemperatur gegen die normierte Intensität des (006)-Reflexes aufgetragen. Unter *kritischer Temperatur* T_c wird diejenige Temperatur verstanden, bei der der elektrische Widerstand auf Null abgefallen ist. Sie unterscheidet sich von der Temperatur $T_{c, \text{onset}}$, unterhalb der der elektrische Widerstand fällt. Die Übergangsbreite beträgt einige wenige Kelvin (hier nicht gezeigt).

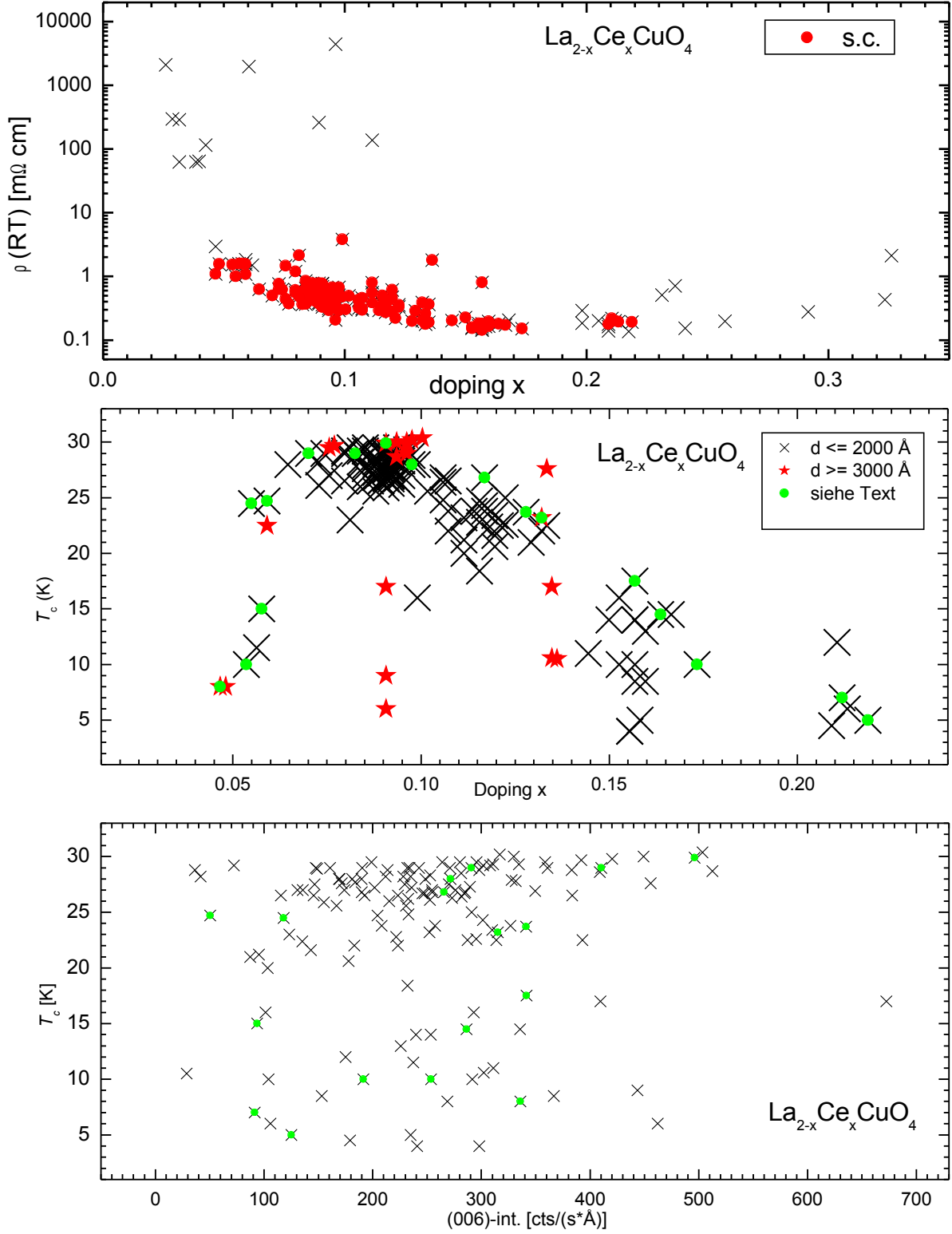


Abbildung 4.6: Zusammenhang zwischen spez. Widerstand ρ , kritischer Temperatur T_c , Dotierung x und XRD-Intensität aller LCCO-Proben. Erläuterungen siehe Text.

In Abb. 4.7 ist T_c gegen die Länge der c -Achse der supraleitenden LYCO Proben aufgetragen. Die verwendeten Symbole weisen auf unterschiedliche Intensitäten der XRD-Messungen hin.

In [120] sind LCCO-Schichten, die mittels PLD² hergestellt wurden, vorgestellt. Verglichen mit diesen Proben zeigen unsere deutlich geringere Werte des spezifischen Widerstands und höhere kritische Temperaturen.

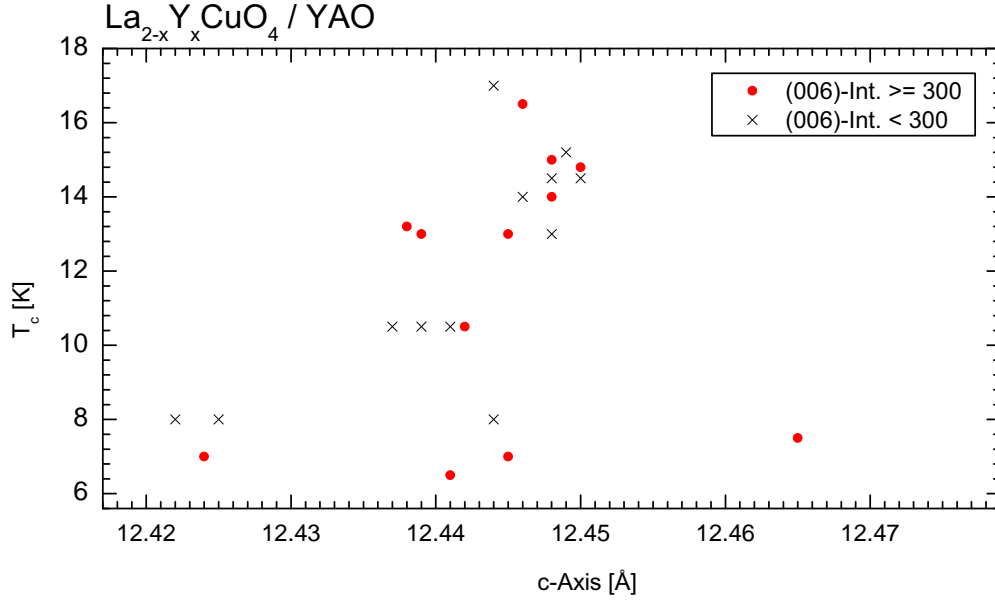


Abbildung 4.7: Aufgetragen ist die kritische Temperatur T_c gegen die c -Achse aller LYCO-Proben.

Zusammenfassend lassen sich folgende Tatsachen aus den Widerstandsmessungen ableiten:

- Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von LCCO-Filmen zeigt bis ca. 200 K eine quadratische Abhängigkeit; bei höheren Temperaturen ist sie im Wesentlichen linear.
- Der spezifische Widerstand fällt im Wesentlichen exponentiell (linear in der logarithmischen Auftragung) von ca. $2 \text{ m}\Omega\text{cm}$ bei $x \approx 0.05$ auf $0.2 \text{ m}\Omega\text{cm}$ bei $x \approx 0.15$. Zu größeren Dotierungen hin nimmt er dann wieder zu.
- Im Bereich $0.08 \leq x \leq 0.11$ ist die kritische Temperatur T_c im Wesentlichen maximal ($\approx 30 \text{ K}$) und konstant.
- Im Bereich $0.05 \leq x \leq 0.08$ steigt die kritische Temperatur T_c im Wesentlichen von Null auf den Maximalwert an.

²Pulsed Laser Deposition

- Im Bereich $0.11 \leq x \leq 0.2$ fällt die kritische Temperatur T_c im Wesentlichen vom Maximalwert auf etwa 10 K. Zu größeren Temperaturen hin werden die Ergebnisse nicht reproduzierbar; T_c schwankt von Probe zu Probe.
- Die kritische Temperatur T_c hängt im Wesentlichen *nicht* von der kristallinen Qualität der Proben ab. Es gibt Proben mit hoher und niedriger kritischer Temperatur bei hoher kristalliner Qualität (sprich hoher (006)-Reflex Intensität) und es gibt Proben mit hoher und niedriger kritischer Temperatur bei geringer kristalliner Qualität (sprich geringer (006)-Reflex Intensität). Dies gilt auch, wenn man ausschließlich Proben betrachtet, die abhängig von der Dotierung eine höchstmögliche T_c haben (Abb. 4.6).

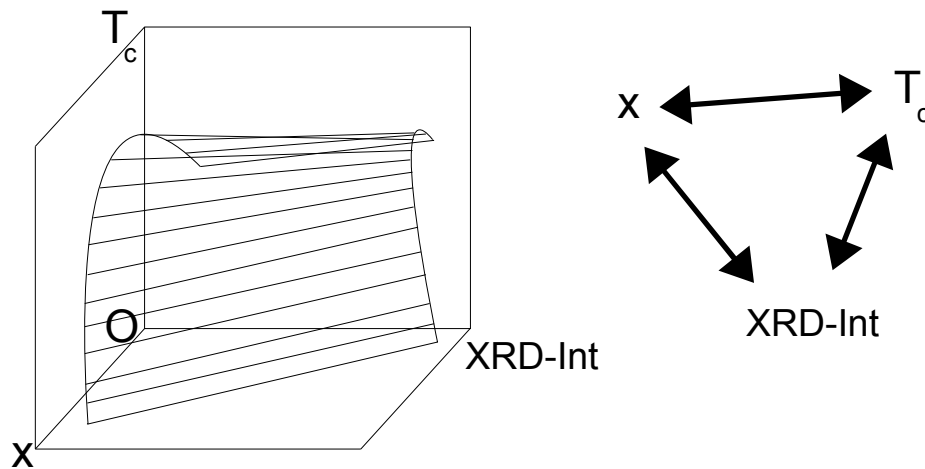


Abbildung 4.8: Schematische Beziehung zwischen Dotierung x , XRD-Intensität und T_c in drei Dimensionen. Linkes Bild: Nach rechts steigt die XRD-Intensität, nach „vorne“ steigt die Dotierung und nach oben steigt die Sprungtemperatur.

Insbesondere der letzte Punkt ist besonders erwähnenswert. Denn: Wie bereits bekannt gibt es eine Relation zwischen T_c und der Dotierung (bzw. der Länge der c -Achse). Dies kommt im Phasendiagramm zum Ausdruck. Außerdem gibt es eine Relation zwischen Röntgenintensität, also der „Kristallinität“, und der Dotierung: Abb. 4.2 (unten) zeigt, dass alle Proben, und insbesondere alle supraleitenden Proben, unterhalb einer „dachförmigen“ Einhüllenden positioniert sind. Betrachtet man hingegen die Darstellung von Abb. 4.6 (unten) so scheint eine Beziehung zwischen T_c und der Röntgenintensität des 006-Peaks aufgehoben, obwohl über die Dotierung noch eine indirekte Relation vorhanden sein sollte. Dieser scheinbare Widerspruch klärt sich, wenn man die Datenpunkte in einem dreidimensionalen Plot betrachtet, wie in Abb. 4.8 schematisch skizziert. Die Punkte aller Proben liegen nicht wahllos im Raum verteilt, sondern scheinen auf eine gekrümmte Fläche beschränkt zu sein. Es fällt auf, dass die Kristallinität mit steigender Dotierung abnimmt. Dieser Effekt zeigt speziell für kleine kritische Tempera-

turen ein lineares Verhalten, während bei Dotierungen in der Nähe der optimalen Dotierung sowohl bei hoher, als auch bei niedriger XRD-Intensität die höchstmögliche kritische Temperatur erhält. Je nach Blickwinkel enthält diese Abbildung also die jeweils untere Darstellung der Abbildungen 4.2 und 4.2.

Zeit

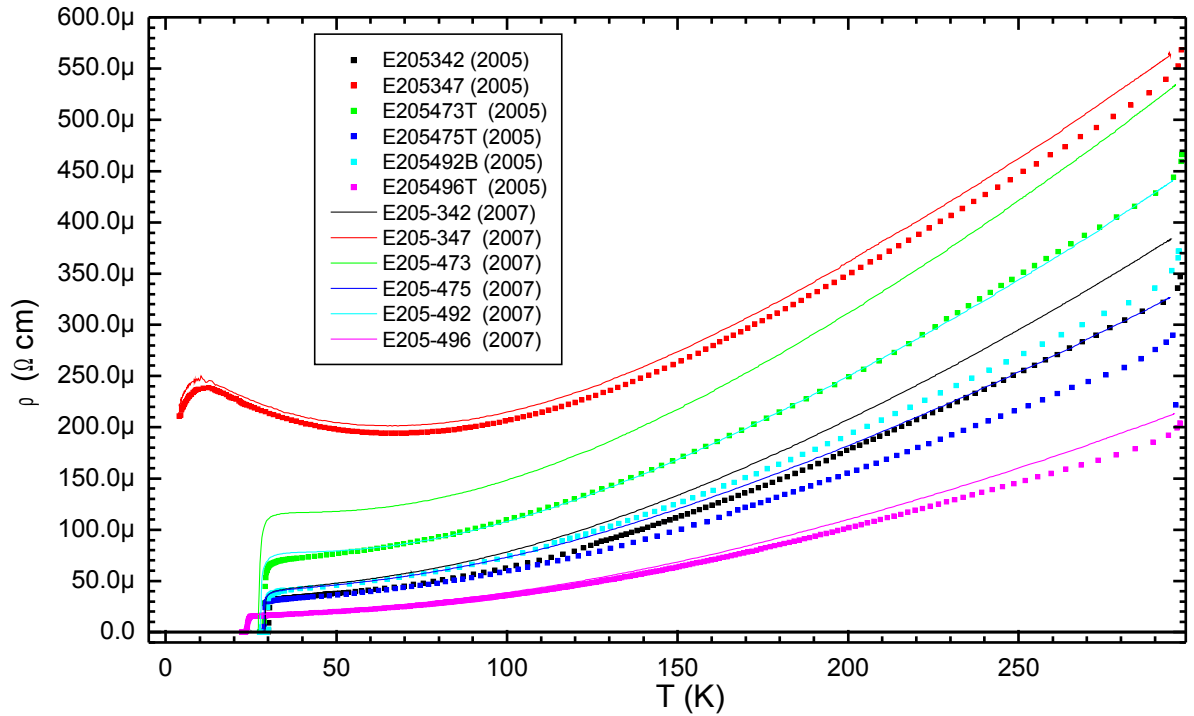


Abbildung 4.9: Vergleich des spez. Widerstands direkt nach der Herstellung mit demjenigen ca. 2.5 Jahre später. Generell gilt: je höher T_c , desto größer die Zunahme des Widerstands.

Abb. 4.9 zeigt den Verlauf von $\rho(T)$ für verschiedene Kupratschichten zu unterschiedlichen Zeiten. Unterschiedliche Farben stehen für unterschiedliche Proben. Quadrate bzw. durchgezogene Kurven der gleichen Farbe zeigen die Messungen vom Herbst 2005 bzw. Herbst 2007. Die Proben wurden während dieser Zeit in einem Exsikkator aufbewahrt. Folgende Regeln sind durch die betrachteten wiederholten Widerstandsmessungen nahe gelegt:

- Die Leitfähigkeit bzw. der Widerstand von epitaktischen LCCO-Schichten ändert sich nicht qualitativ, sondern quantitativ innerhalb von zwei Jahren.
- Die Sprungtemperatur scheint sich nicht wesentlich zu ändern.
- Die Veränderungen der Transporteigenschaften liegen bei einigen Prozent pro zwei Jahre.

- Im Allgemeinen gilt: Je höher T_c , desto größer die Verringerung der Leitfähigkeit.

Die Frage, welcher Mechanismus die Änderung der Leitfähigkeit bewirkt, ist nicht klar: Fest steht, dass Sauerstoff, welcher sich in die Festkörperstruktur einlagern und dann Zwischengitterplätze besetzen könnte, nicht als Ursache in Frage kommt, da die Proben während dieser Zeit unter Schutzatmosphäre (N_2) aufbewahrt wurden. Dafür spricht auch, dass die Sprungtemperatur sich nicht geändert hat. Ein möglicher Grund wäre, dass die thermodynamisch instabile T'-Struktur sich langsam in die stabilere T-Struktur umwandelt.

Fehlerabschätzung

Zum Fehler in der Bestimmung der Leitfähigkeit trägt bei:

- Fehler in der Messung von Länge und Breite des Strompfades ($0.1 \text{ mm} / 2.3 \text{ mm} \leq 5\%$)
- Fehler in der Bestimmung der Schichtdicke ($\approx 3\%$)
- Fehler bei der Messung von Strom und Spannung ($< 1\%$)
- Fehler bei der Interpolation der Temperaturberechnung ($4.2 - 3.94 \text{ K}$ ($\approx 0.25 \text{ K} = 6\%$ maximal für $T = 4 \text{ K}$) und systematisch in allen Proben.

Die genannten Fehlerquellen kommen jedoch nicht zur Erklärung der Abnahme der Leitfähigkeit in Frage, denn für die nach zwei Jahren wiederholten Messungen wurden die selben Werte für Schichtdicke und Länge und Breite des Strompfades benutzt. Diese sind konstant, da die Proben auf ihrer Oberfläche aufstrukturierte Kontaktierungsmetallisierungen umfassen.

4.3 Oberfläche

Probe	Dicke (nm)	Cu-Rate (a.u.)	Dicke * Rate
E205-473	600	4.6	2760
E205-342	3000	4.3	12900
E205-492	3000	4.5	13500
E205-475	3600	4.6	16560

Tabelle 4.1: Dicken und Abscheidungsraten der mit dem Lichtmikroskop betrachteten Filme; sortiert nach zu erwartender Menge Kupfer auf der Oberfläche (s. Abb. (4.10)).

Bild (4.10) zeigt Lichtmikroskopaufnahmen der vier Proben, die in Tabelle 4.1 aufgelistet sind. Die sichtbaren Flecken sind vermutlich Kupferinseln. Sie entstehen während der Abscheidung der epitaktischen LCCO-Schicht, wenn die Kupferrate geringfügig zu hoch eingestellt ist, und

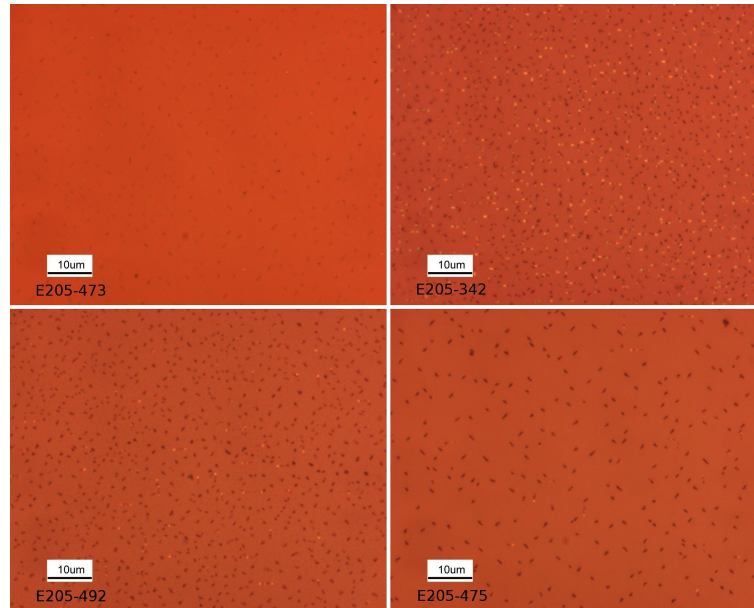


Abbildung 4.10: Vier LCCO-Proben unter dem Lichtmikroskop: Oberfläche 1000-fach. Zu sehen sind Kupfer Inseln durch zu hohe Kupferrate bei der Deposition. Daten siehe Tabelle 4.1

orientieren sich gemäß der Oberflächenstruktur des LCCO Films. Im vorliegenden Fall war das beabsichtigt, da eine geringfügig zu hohe Kupferverdampfungsrate die Qualität der Schichten weder in Bezug auf die Kristallinität, noch in Bezug auf die Leitfähigkeit mindert, und die Gefahr von Kupfermangel durch Fluktuationen der Kupferrate eliminiert. Überschüssiges Kupfer „schwimmt auf“ (eigentlich hängt die Probe ja während des Abscheidungsprozesses kopfüber); der Film „nimmt“ sich die thermodynamisch optimale Menge. Ein leichter Kupferüberschuss ist während des Wachstums an den sog. *Copper-rich spots* auf dem RHEED-Schirm zu sehen.

Abb. 4.11 zeigt eine AFM³-Aufnahme (links, aufgenommen am PSI) der LCCO Probe E205-475 (s. Lichtmikroskopaufnahme in Abb. 4.10, unten rechts) sowie ein aufgezeichnetes Höhenprofil (rechts). Zu beachten gilt es hier, dass als Einheiten in der Ebene Mikrometer und in der Höhe Nanometer verwendet sind. Aus der AFM Aufnahme zu entnehmen sind die Dimensionen der Kupferinseln. Ihre Grundfläche kann durch $A \approx 0.25 \mu\text{m} \cdot 0.5 \mu\text{m} = 0.125 \mu\text{m}^2$ abgeschätzt werden. Ihre Höhe liegt in der Größenordnung um 70 nm, also dem 70-fachen der Höhe der LCCO-Einheitszellen. Bei gezählten 40 solcher Inseln pro $100 \mu\text{m}^2$ ergibt sich also eine ungefähre Flächendeckung von 5 %. Die untere Hälfte des Bildes zeigt sehr schön zwei Stufen, die auf der Filmoberfläche existieren. Sie stellen jeweils vermutlich einen Abschluss einer Lage von T'-Struktur Einheitszellen dar. Einzelne Lagen von Einheitszellen (ca. 1.2 nm hoch) können jedoch nicht aufgelöst werden. Zusätzlich sind noch weitere helle Flecken von etwa Zwanzig-

³Atomic Force Microscope

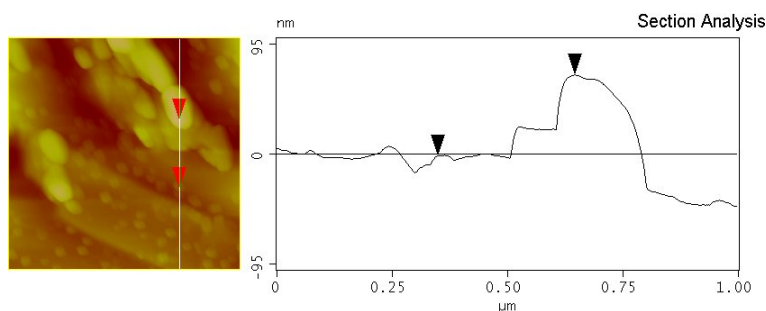


Abbildung 4.11: E205-475 (LCCO) unter einem AFM (Aufgenommen von Hubertus Lütken, PSI)

stel Quadratmikrometer Größe sichtbar. Ihre Bedeutung ist unklar. Die Oberflächenrauigkeit der Filme wurde durch Neutronenbeugung zu 10 \AA ermittelt. Abschließend sei noch ein Vergleich von Abb. 4.10 mit Tabelle 4.1 angestellt. Dabei wird die Schwäche des EIES-Methode während der Deposition deutlich. Denn während die Tendenz zu mehr Kupferabscheidung auf der Oberfläche mit zunehmender Kupferrate und mit zunehmender Schichtdicke (\equiv Abscheidungsdauer) erkennbar ist, so gilt diese Regel nicht uneingeschränkt, wie die Probe E205-342 zeigt. Ihre Oberfläche weist am meisten Kupfer auf; betrachtet man hingegen das Produkt aus Filmdicke und Abscheidungsrate, so liegt sie an dritter Stelle. Die spezielle Volumenform dieser Inseln geht aus den Bildern nicht hervor. Somit kann keine konkrete Aussage darüber getroffen werden, wieviel Menge an Kupfer jeweils auf den Probenoberflächen verteilt ist. Die Synthesetemperatur betrug bei allen Proben zwischen 655 und 677 Grad Celsius. Eine deutlich unterschiedliche Atombeweglichkeit auf der Oberfläche, welche evtl. zu unterschiedliche geformten Inseln führen könnte, kann somit ausgeschlossen werden.

4.4 EXAFS

T-Struktur			T'-Struktur		
Cu-O _I	1.8905	T ₁	Cu-O _I	1.9705	T' ₁
Cu-O _{II}	2.2727		Cu-La/Nd	3.3176	T' ₂
Cu-La/Nd	3.2156	T ₂	Cu-O _{II}	3.6236	
Cu-(O _I)-Cu	3.781	T ₃	Cu-(O _I)-Cu	3.941	T' ₃
Cu-O _I [210]	4.2273		Cu-La/Nd [001]	4.2817	
Cu-La/Nd [001]	4.7819		Cu-O _I [210]	4.4062	
Cu-Cu [110]	5.3471	T ₄	Cu-Cu [110]	5.5734	T' ₄

Tabelle 4.2: Atomabstände in der T- bzw. T'-Struktur (\AA)

Abbildung 4.12 zeigt im oberen Bild die Absorptionskoeffizienten der Cu_K -Kante vierer Kuprate. Die Proben lagen als Bulk-Pulver vor. Bei dreien sind die EXAFS-Oszillationen deutlich zu erkennen. Jedoch traten bei der Probe #1 (Pr_2CuO_4) Röntgenbeugungseffekte auf, die auf die Detektoren trafen. Entsprechend mussten die betroffenen Energiebereiche manuell von den Reflexen befreit werden. Man erkennt deutlich, dass die Kurve in weiten Teilen ohne Oszillationen verläuft. Die Folgen sind weiter unten diskutiert.

Der untere Teil von Abb. 4.12 zeigt die gemäß Kapitel 3.4.4 ausgewerteten Strukturdaten. Die rote bzw. die grüne Kurven zeigen die Fouriertransformierten der mit dem Quadrat des Wellenvektor k gewichteten EXAFS-Funktionen $\chi(k)$ für La_2CuO_4 in der T-Struktur. Die rote Kurve zeigt dabei eine Probe (#2), die nach der Synthese nicht in Vakuum reduziert wurde, während die grüne Kurve eine derart reduzierte Probe (#3) darstellt. Die blaue Kurve zeigt die entsprechende Fouriertransformierte einer nach der Synthese reduzierten LaYCuO_4 Probe (#4), die in der T'-Struktur vorliegt. Das Insert mit der schwarzen Kurve zeigt die Fouriertransformierte einer nicht reduzierten Pr_2CuO_4 Probe, die in der T'-Struktur vorliegt (#1). Diese Kurve resultiert aus der „verunglückten“ Messung mit den Beugungsreflexen.

Gemäß der EXAFS-Theorie (vgl. Kap. 3.4.4) geben die Kurven im unteren Teil an, wieviel Rückstreuungspotenzial im Abstand R zum das Elektron emittierende Atom vorhanden ist. Mit anderen Worten zeigen die Kurven, wieviel Nachbaratome auf einer Kugeloberfläche mit dem Radius R zu finden sind.

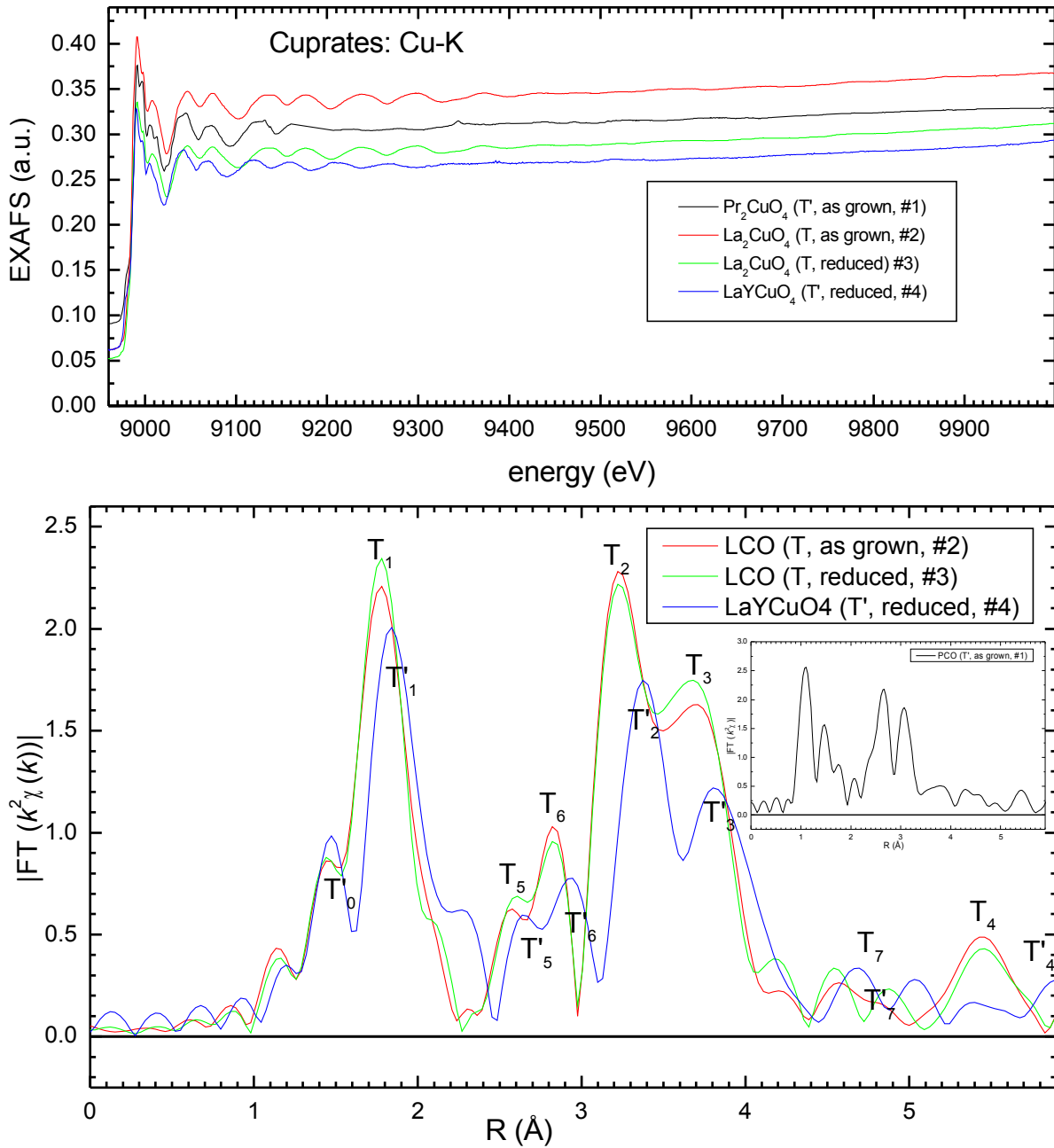


Abbildung 4.12: EXAFS Daten der Cu_K -Kante von Pr_2CuO_4 (T'), La_2CuO_4 (T), LaYCuO_4 (T'). Oben sind die EXAFS Daten zu sehen, unten die Fouriertransformierten der mit k^2 gewichteten EXAFS-Kurve χ .

Tabelle 4.2 gibt berechnete Atomdistanzen für die T- bzw. T'-Struktur an. Die Berechnungen basieren auf Rietvelt-Verfeinerungen von Pulverdiffraktogrammen der in Abschnitt 4.8 gezeigten Proben. Deren Daten sind in Tabelle 2.1 gezeigt. Die Abb. 2.7 zeigt die T und T' Struktur. Darin sind die Positionen der beteiligten Atome deutlich erkennbar.

Markante Maxima in Abb. 4.12 sind durch indizierte Buchstaben markiert. Die Marken „T_i“ markieren Kurven von Proben in der T-Struktur; entsprechend markieren „T'_i“ die Kurve der T'-Struktur-Probe. Die Maxima für $i = 1 \dots 4$ sind ohne weiteres zuordbar. Die anderen dagegen nicht. Vorteilhaft gestaltet sich, dass alle Cu Positionen von der Symmetrie her gleichwertig sind.

XANES-Messungen dieser Proben sind im Kapitel 4.5 gezeigt.

Es bezeichnen:

- T₁, T'₁ die Abstände zwischen Cu und O_I Atomen.
- T₂, T'₂ die Abstände zwischen Cu und La/Y Atomen (z.B. Cu bei (0, 0, 0) und La bei (0, 0, ≈ 0.35)).
- T₃, T'₃ die Abstände zwischen den Cu-Atomen einer Kante der Grundfläche der Elementarzellen.
- T₄, T'₄ die Abstände zwischen diagonal gegenüberliegenden Cu-Atomen der Grundfläche.

Unklar verbleiben zuerst die Resonanzen T'₀, T₅ und T'₅, T₆ und T'₆ und T₇ und T'₇. Von diesen sind insbesondere die Resonanzen Nr. 5 und 6 mögliche Kandidaten für Sauerstoff, der sich an Zwischengitterplätzen einnistet.

Vergleichbare EXAFS Messungen sind in [116] gezeigt. Dort wird La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄ bezüglich Änderungen der Gitterparameter bei variierender Temperatur untersucht. Anomalien seien bei ≈ 35 K und bei der T* Struktur bei $1.6 T_c$ zu sehen.

Erwähnt werden muss jedoch auch, dass natürlich auch die Möglichkeit besteht, dass Kupferatome auf Zwischengitterplätzen diese Resonanzen verursachen.

EXAFS Untersuchungen sind deshalb so vielseitig, weil die Absorption elementspezifisch ist. Als Vorschlag für weitere Messungen sei hier genannt, EXAFS an Sauerstoffatomen durchzuführen. Relevante Peaks dürften dann ihre Position nicht ändern. Zusätzlich bietet es sich an, mittels polarisierter Synchrotronstrahlung und monokristallinen Filmen oder Schichten mögliche Kandidaten weitergehend zu prüfen. Denn durch die Polarisierung entfallen Absorptionsrichtungen.

Für die durchgeführten Datenverarbeitungsschritte wurde die Fouriertransformation wie standardmäßig von der Software vorgegeben für Wellenzahlen zwischen 2 und 14.802 durchgeführt; die Option zur „Phasen-Korrektur“ wurde aktiviert.

Fehlerabschätzung

Fehlerquellen bei der Absorptionsmessung von Synchrotronstrahlung sind: Temperaturänderungen, Magnetfeldänderungen, Schwankungen in der Intensität des Elektronenstrahls und Drift des Auftreffpunktes auf der Probe. Die Intensität des Strahls ist bekannt; die Fluoreszenzstrahlung wird auf die einfallende Synchrotronstrahlung normiert. Der Effekt durch Drift ist der bei weitem größte. Er kann folgendermaßen quantitativ erfasst werden:

Jedes Spektrum wird in der Regel bei zwei entgegengesetzten Polarisationen gemessen. Bei isotropen Proben ergibt die Differenz zweier solcher Messungen ein Maß für den Fehler.

Jedoch ist die weitere Datenverarbeitung vor allem durch die Verwendung der Software **Athena** für die Subtraktion des Hintergrund-Signals und für die Durchführung der Fouriertransformation wenig transparent. Hinzu kommt die vorherige manuelle, scheinbar schwerwiegende Manipulation der Fluoreszenz-Daten (Abbildung (3.10, rechts oben)).

Trotzdem spiegelt die Fouriertransformation die wichtigsten Charakteristiken qualitativ wider. Dies ist der Fall, da bei der Fouriertransformation nur diejenigen Frequenzen betrachtet werden, die physikalische Information beinhalten. Qualitativ: Bei den Proben #2, #3 und #4 waren nur wenige Beugungsreflexe manuell zu entfernen. Quantitativ unterscheiden sich die angezeigten Abstände für Cu-O, Cu-La und Cu-O-Cu maximal um $0.05 \text{ \AA} (\leq 1.5 \%)$. Das kann als realistische Fehlerabschätzung gelten.

Dass selbst nach so massiven manuellen Eingriffen in die Rohdaten wie bei der Probe #4 die Wesentlichen Merkmale der Resonanzen bei $i = 1, 2, 3$ noch erhalten bleiben, verstärkt das Vertrauen in das Verfahren zusätzlich.

4.5 XANES

Die Abbildung 4.13 zeigt an der ESRF aufgenommene XANES Spektren verschiedener 2-1-4 Kuprate. Im oberen Schaubild sind Spektren der Lanthaniden Pr bzw. La an den Lanthanid_{2,3}-Kanten gezeigt. Im mittleren Schaubild sind XANES Spektren der Cu-K Kante der gleichen Verbindungen gezeigt. Die oberen beiden Schaubilder zeigen diejenigen Bulk Proben, deren EXAFS Messungen im Kapitel 4.4 gezeigt sind. Im unteren Schaubild sind XANES Spektren von La_{1.85}Tb_{0.15}CuO₄ (schwarze Kurve), La_{1.91}Ce_{0.09}CuO₄ (rote Kurve) und La_{1.9125}Ce_{0.0875}CuO₄ (grüne Kurve) gezeigt. Im Unterschied zu den beiden oberen Schaubildern, welche polykristallines Bulk-Pulver zeigen, handelt es sich hier um dünne, epitaktisch gewachsene Filme. Diese liegen alle in der T'-Struktur vor.

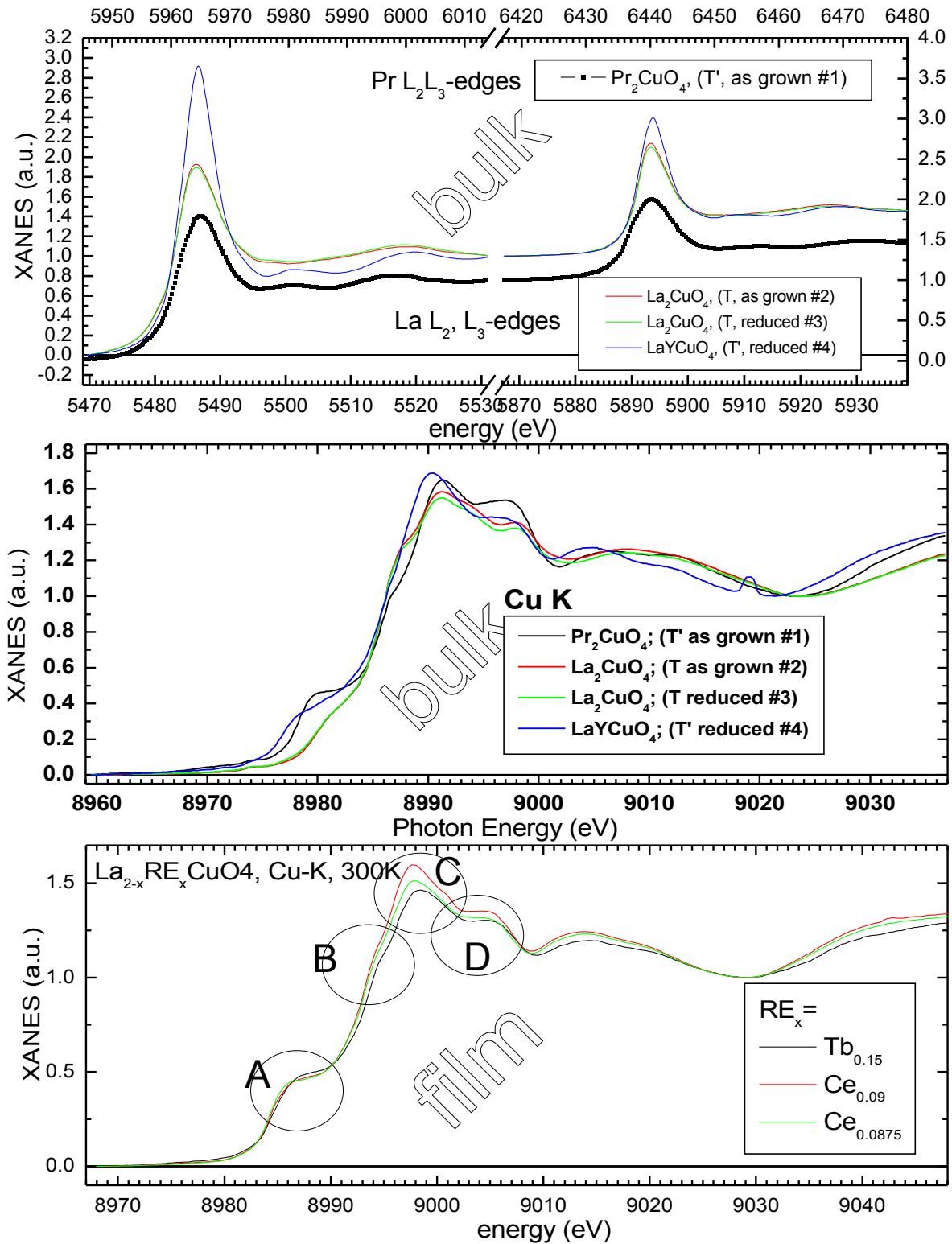
Die beiden T'-Verbindungen der La bzw. Pr L₃-Kanten unterscheiden sich von den T-Strukturen durch eine deutlich erkennbar ausgebildete Resonanz bei ca. 5500 eV, welche schon dem EXAFS-Bereich hinzu zu zählen ist.

Detailreicher gibt sich der Bereich um die Absorptionskante von Kupfer im mittleren und im unteren Bild. Vier für 2-1-4 Kuprate typische Bereiche A, B, C, D sind im Schaubild der dünnen Schichten zu erkennen. Ihre charakteristischen Merkmale sind auch im mittleren Bild zu erkennen. Die Bereiche

- A entspricht energetisch dem Cu 3d¹⁰ Zustand,
- B entspricht energetisch dem Cu 3d⁹ Zustand,
- C entspricht energetisch dem Cu 3d⁸ Zustand,
- D entspricht energetisch dem Cu 3d⁷ Zustand.

Entsprechend der im Beschreibungsteil der Experimente beschriebenen Zerlegung können auch diese Kurven nach Subtraktion eines arctan-förmigen Hintergrundsignals in gaußkurvenförmige Züge zerlegt werden. Dies beeinträchtigte jedoch die Übersichtlichkeit und Vergleichbarkeit aller Messungen. Denn die Ergebnisse lassen sich auch so direkt ablesen:

- Der Bereich A weist ein eindeutiges Unterscheidungsmerkmal zwischen der T- und der T'-Struktur auf. Die 3d¹⁰-Zustände sind in der T-Struktur stärker gebunden (damit muss ein Synchrotronstrahl höherenergetische Röntgenquanten bereitstellen). Außerdem ist der Beitrag zur Absorption dieser Zustände bei den Verbindungen der T'-Struktur höher. Letzteres gilt auch für die Zustände in Bereich D.

Abbildung 4.13: XANES von Pr_2CuO_4 (T'), La_2CuO_4 (T), LaYCuO_4 (T').

- Betrachtet man den Verlauf der Kurven von Pr_2CuO_4 und LaYCuO_4 , so findet sich ein ähnlicher Verlauf, wie es bei gleicher Raumgruppe zu erwarten ist. Geringfügige Unterschiede zeigen sich jedoch in einer Verschiebung der Absorptionslagen. In den Bereichen A und C sind die Absorptionsbereiche der Pr Verbindung zu niedrigeren Energien verschoben.
- Der Verlauf der beiden T-Struktur Proben ist im Rahmen der Messungenauigkeit deckungsgleich. Ein Effekt durch einen Reduktionsprozess auf die energetische Lage der Cu-Orbitale ist nicht zu erkennen. Dies ist in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen von [62], wo der Einfluss des Reduktionsprozesses auf die Kristallstrukturen von T' 214-Kupraten untersucht wurden.
- Die Messungen an den Filmproben zeigen: Die beiden Ce dotierten Proben sind nominell nahezu identisch. Das spiegelt sich auch im XANES-Spektrum wieder. Beim Übergang zur Tb-dotierten Probe sind leichte Verschiebungen der Bindungsenergien erkennbar.
- In beiden Schaubildern, die die Cu-K Kante darstellen, ist ein weiterer Bereich bei $\hbar\omega \approx 8975\text{ eV}$ erkennbar, in dem eine weitere Absorptionsstruktur erkennbar ist.

XANES Messungen an anderen Kupraten sind in [45] ($\text{PCCO}=\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$) und [3] (Temperaturabhängigkeit von Zn dotiertem LSCO= $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$) zu finden. Die jeweiligen Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung.

Fehlerbetrachtung

Die Auswertung von XANES Daten besteht in der quantitativen Nachmodellierung der Daten durch die Funktion Arcustangens und durch Gaußsche Glockenkurven. Die zu minimierende Größe χ^2 kann immer nur ein Hilfsmittel sein, um die besten Fit-Parameter zu sehen. Eine physikalische Bedeutung besitzt sie im eigentlichen Sinn nicht. Es bleibt letztendlich dem „Augenmaß“ überlassen, *sinnvolle* Werte zu finden. Deshalb scheint auch eine quantitative Angabe des Fehlers schlecht möglich.

4.6 Magnetisierungsmessungen

Abbildung 4.14 zeigt das magnetische Moment der Probe E205-475T in Abhängigkeit vom externen Feld und der Temperatur. Die Sprungtemperatur T_c liegt feldabhängig zwischen etwa 20 und 25 Kelvin. Ebenso ist sehr gut die Änderung beim Übergang in einen Zustand eines perfekten Diamagneten zu erkennen. Bei Temperaturen oberhalb der Sprungtemperatur ändert

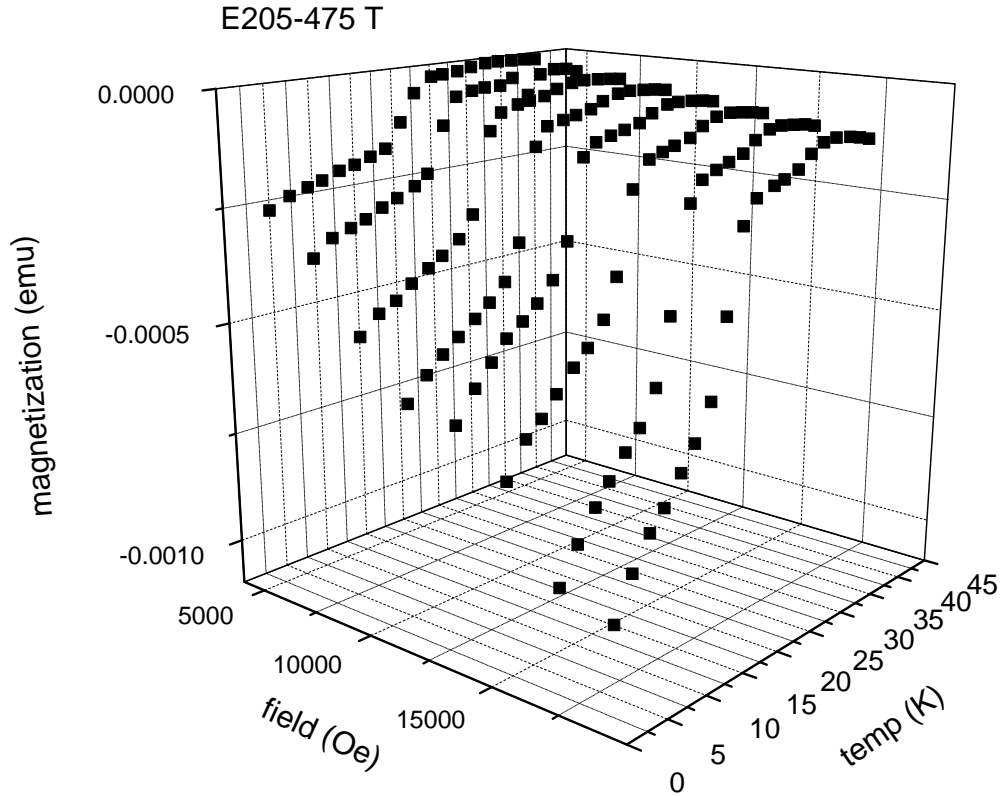


Abbildung 4.14: Magnetisierungsmessung: $M(H, T)$ von LCCO (E205-475T). Deutlich zu sehen ist der Übergang bei T_c und das diamagnetische Verhalten im supraleitenden Zustand.

sich das induzierte magnetische Moment nur wenig. Unterhalb der Übergangstemperatur fällt das Moment linear mit steigendem Feld ab. Die magnetische Suszeptibilität beträgt exakt -1 (bzw. $-\frac{1}{4\pi}$ im cgs System).

Abb. 4.15 zeigt magnetische Momente als

- Funktion des externen Felds einer nichtsupraleitenden epitaktischen LCCO Schicht bei 8 Kelvin (oben).
- Funktion der Temperatur bei verschiedenen externen Feldern bei einer epitaktischen Schicht, die Supraleitung zeigt. Erwartungsgemäß fällt die Übergangstemperatur mit steigendem externen Feld wie der Betrag des Sättigungsmoments linear mit dem externen Feld steigt (Perfekter Diamagnetismus).
- Funktion des externen Felds bei einer Temperatur von 10 Kelvin. Dies ist dieselbe Probe wie in Abb. 4.14. Im Gegensatz dazu ist hier eine vollständige Hystereseurve inklusive Neukurve aufgenommen. Diese für herkömmliche magnetische Materialien ungewöhnliche

Bezeichnung	Dotierung x	Dicke (Å)	Masse (mg)	$T_{c \text{ end}}$ (K)	Filmmasse (μg)
E205-341B	0.0825	1000	22.7	29.3	8.24
	Anmerkung:	14.8 mm ²			
E205-342	0.0825	3000	31.6	30	34.41
	Anmerkung:	(10x10) red.-ser.: vacuum; 20.6 mm ²			
E205-347	0.0825	3000	30.4	n.a.	33.11
	Anmerkung:	(10x10) red.-ser: no reduction, cooled down in O3 atmosphere; 19.8 mm ²			
E205-473T	0.0900	600	27	28	5.88
	Anmerkung:	thickn. dep. (10x10); 17.6 mm ²			
E205-475T	0.0900	3600	29.3	29	38.29
	Anmerkung:	thickn.-dep. (10x10); 19.1 mm ²			
E205-492B	0.0750	3000	32.9	29.7	35.83
	Anmerkung:	dop.-ser. (5x5); 21.4 mm ²			
E205-496T	0.1350	3000	28.9	23.2	31.47
	Anmerkung:	dop.-ser. (10x10); 18.8 mm ²			

Tabelle 4.3: Per μSR untersuchte Proben.

Kurve ist typisch für supraleitende Schichten. Eine Neukurve beginnt im Nullfeld; das Moment wächst zunächst linear (mit entgegengesetztem Vorzeichen ($\chi = -1$)) mit dem externen Feld, bis sich das Feld auf die Supraleitung auszuwirken beginnt. Die Supraleitung bricht mit weiter steigendem Feld langsam (Typ II SL) zusammen. Bei Typ II Supraleitern werden jedoch zur vollständigen Elimination der Supraleitung sehr hohe magnetische Felder benötigt. Im vorliegenden Fall wird bei 6 Tesla (=60000 Oe) abgebrochen; eine Extrapolation ergibt Felder H_{c2} von über 50 Tesla. Anschließend wird das Feld wieder heruntergefahren. Eingedrungene Flussfäden bleiben im Supraleiter haften und das gemessene Moment wird positiv (hier bis zu 0.015 emu). Anschließend wird das externe Feld umgepolt und mit anderem Vorzeichen wieder verstärkt. Der Effekt steigenden magnetischen Moments bei Senkung der externen Feldstärke ist also ein Effekt, der bei Typ II Supraleitern in Form von Flussschläuchen (quantisierten Mengen magnetischen Flusses) im Volumen des Supraleiters „gefangen“ ist.

Abb. 4.16 zeigt das magnetische Moment eines 1 mm dicken und 5 mal 5 mm³ großen Quaders aus SrTiO₃, dem Material, das vorzugsweise als Substratmaterial für das Wachsen von epitaktischen LCCO-Schichten verwendet wird, als Funktion der Temperatur. Bei einem Feld von 0.5 Tesla ändert das Moment in dem interessierenden Bereich zwischen 4 und 100 Kelvin nur um etwa 12 Prozent. Im Vergleich dazu zeigt die Magnetfeldabhängigkeit von STO (in Abb. 4.17) ein streng diamagnetisches Verhalten. Bei 50 Kelvin ergibt sich eine Suszeptibilitätskonstante von $\chi_m = -1.208 \cdot 10^{-8} (\pm 4.5 \cdot 10^{-11}) \frac{\text{emu}}{\text{Oe}}$.

Die Tabelle 4.3 gibt einen Überblick über die Magnetisierungsmessungen, die an den bei NTT

synthetisierten LCCO Filmen durchgeführt wurden. Die angegebenen Sprungtemperaturen T_c sind die im Herbst 2005 per Transportmessung ermittelten Werte. Für das Umrechnen des gemessenen magnetischen Moments in eine Magnetisierung ist die Schichtdicke und die Gesamtmasse aus Substrat, Schicht und Silberkontakten angegeben.

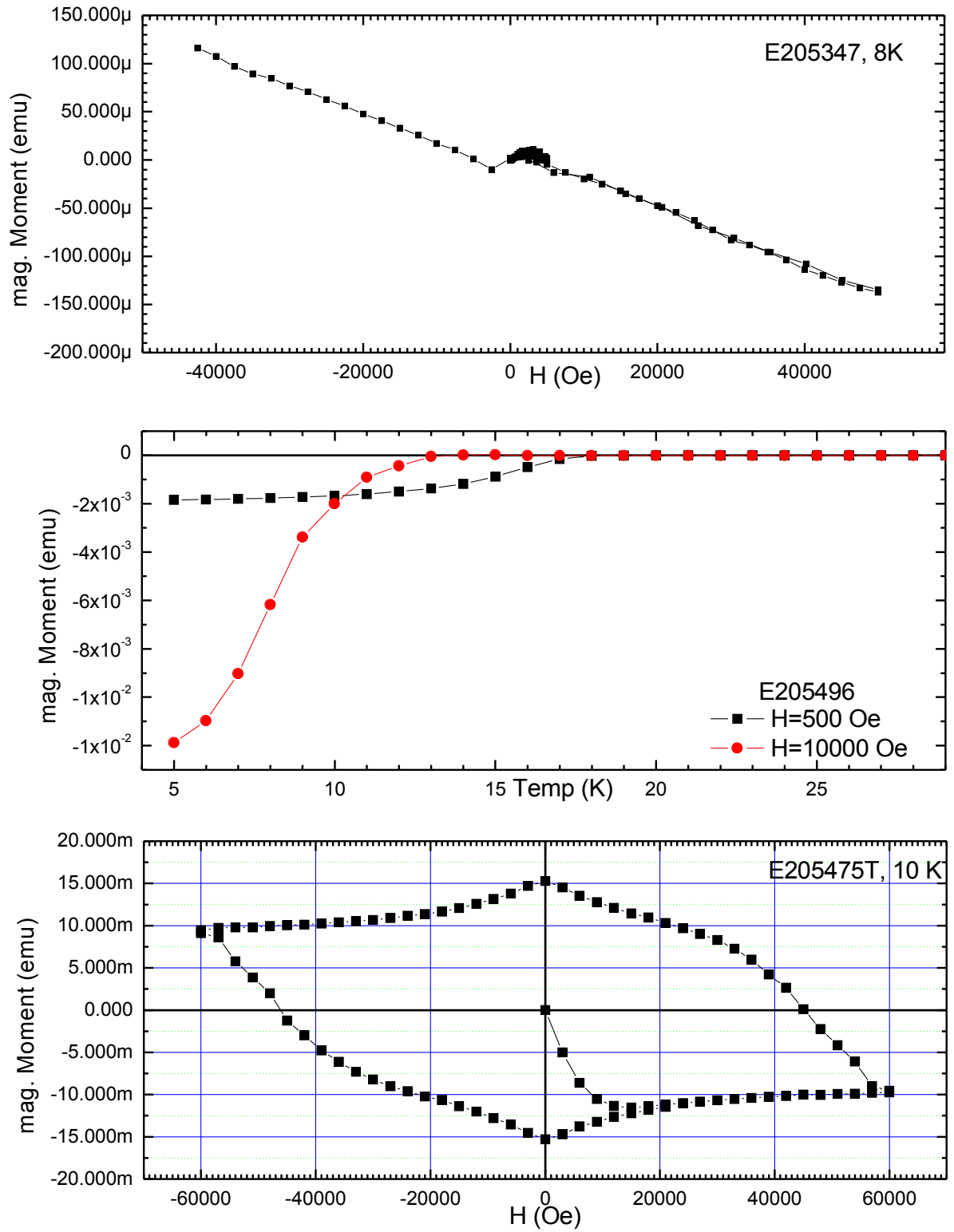


Abbildung 4.15: Magnetisches Moment: $m(H)$ (Proben: E205-347 (oben), E205-475T (unten)) und $m(T)$ (Probe E205-496 (mitte)).

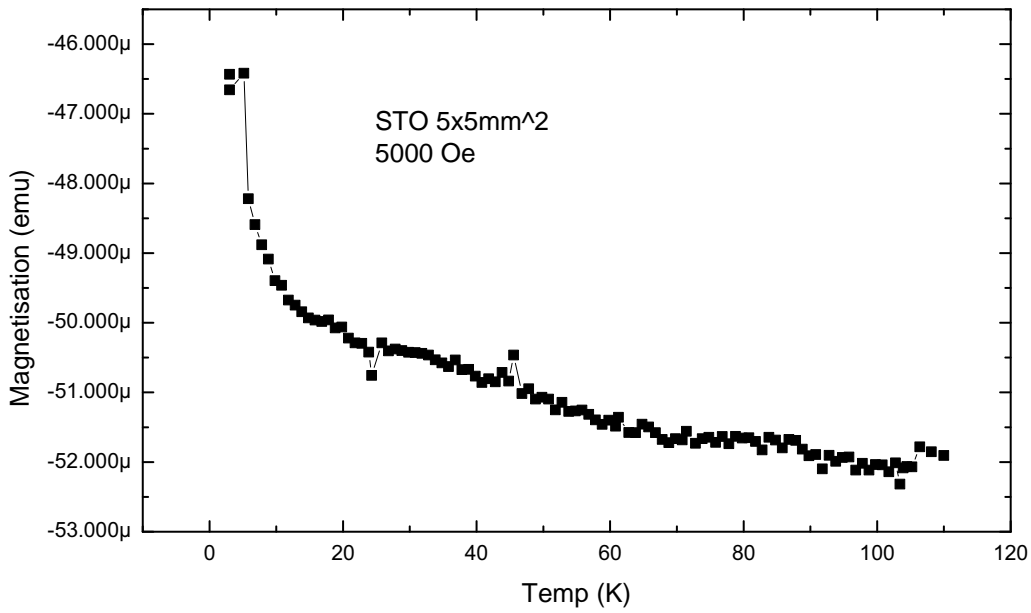


Abbildung 4.16: Magnetisches Moment von SrTiO_3 in Abhängigkeit von der Temperatur bei $H = 5000 \text{ Oe}$.

Das direkte Messen der Filmmassen ist schwierig. Deshalb wird es hier ausgerechnet:

Die Dichte der Perowskit Einheitszelle des Substrats beträgt $87.6 + 47.9 + 3 \cdot 16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$. Ihr Volumen beträgt 3.905^3 \AA^3 . Daraus errechnet sich die Dichte von SrTiO_3 zu 5.12 mg/mm^3 , was genau dem Literaturwert entspricht. Analog ergibt sich die Filmmasse (ohne Gitterfehler) zu 3.63 mg/mm^3 . Da die Substratmasse drei Größenordnungen größer ist, als die Filmmasse, ergibt sich die Probenfläche aus der Masse und der Dicke (welche 0.3 mm beträgt). Die Probenfläche multipliziert mit der Filmdicke und der Filmdichte ergibt die Filmmasse.

Damit ist auch klar, wie die gemessenen magnetischen Momente zu bewerten sind: Abbildungen 4.16 und 4.17 zeigen Beträge der Momente zwischen etwa 0 und $100 \mu\text{emu}$. Die selbe Größenordnung deckt die Messung der nichtmagnetischen Probe ab, welche dasselbe diamagnetische Verhalten wie das Substrat zeigt. Diejenigen Schaubilder, die supraleitende Proben betreffen, weisen Momente auf, deren Beträge rund zwei bis drei Größenordnungen größer sind. Entsprechend ist klar, dass das Substrat höchstens einen Fehler verursachen kann, der im unteren Prozentbereich liegt. Die Messungen zeigen in erster Linie das magnetische Verhalten der supraleitenden Schicht. Auch wenn deren Masse grob drei Größenordnungen kleiner ist.

Somit müsste das angegebene, von der Temperatur und dem Feld abhängige magnetische Moment durch die in Tabelle 4.3 angegebene Filmmasse geteilt werden, um die Magnetisierung

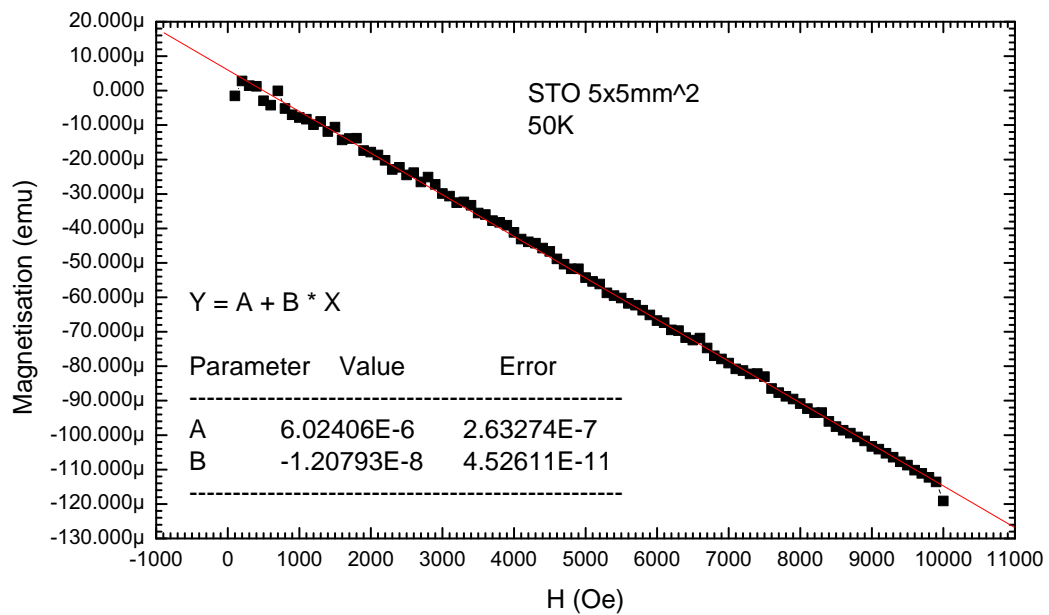


Abbildung 4.17: Magnetisches Moment von SrTiO_3 in Abhängigkeit vom externen Magnetfeld bei $T = 50 \text{ K}$.

zu liefern. Dies ist jedoch nur einer lineare Skalierung; der qualitativen Verlauf wäre nicht geändert.

Weitere Fehlerbetrachtung

Um die Messergebnisse des MPMS zu verifizieren, wird üblicherweise eine Palladiumprobe mit bekanntem Magnetisierungsverhalten gemessen. Außerdem ist es möglich und zweckmäßig bei Temperatur- oder Feld-scans die Schrittweite hinreichend klein zu wählen, um den stetigen Verlauf der Magnetisierung zu erkennen. Dadurch und durch wiederholtes Messen bei gleicher Temperatur und gleichem \mathbf{H} -Feld ist es möglich die Standardabweichung zu messen.

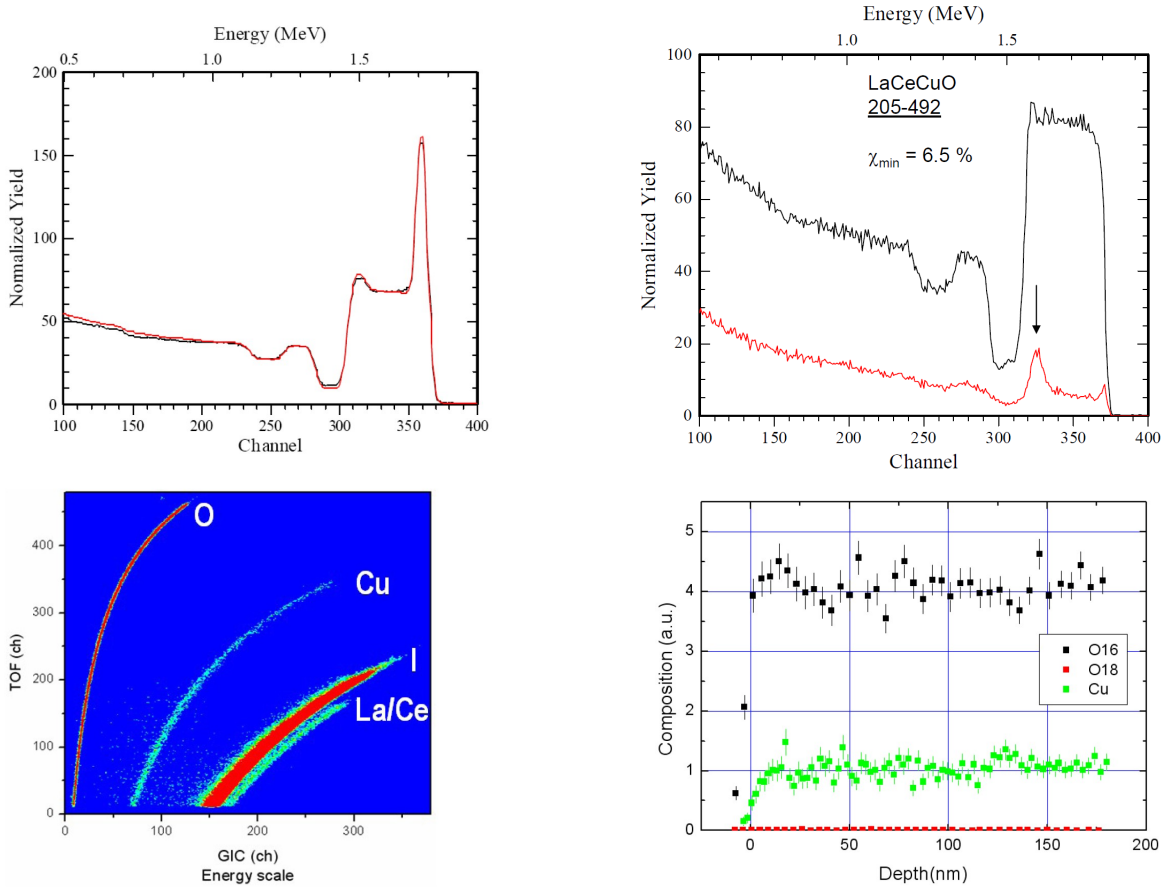
4.7 μ SR

Abbildung 4.18: RBS (oben, links), ERDA (unten, links) und die Ergebnisse daraus (unten, rechts) und RBS-Channelling (oben, rechts) an LCCO (E205-492) (gemessen am PSI)

μ SR⁴ am PSI ermöglicht tiefeaufgelöste Messungen der Magnetisierung innerhalb von Festkörpern als Funktion der Temperatur und des externen Magnetfelds. Alternative Untersuchungen der magnetischen Eindringtiefe in nicht konventionellen Supraleitern sind beispielsweise in [110] zu finden. Dort wird der Zusammenhang zwischen nicht konventionellen Supraleitern und einer Mehrzahl von Energielücken sowie anisotropen Energielücken untersucht. Als unkonventionell gelten nach einer sinnvollen Definition Supraleiter, deren Symmetrie des Ordnungsparameters⁵ niedriger ist als die Kristallsymmetrie (wobei HTSL oft eine Symmetrie $\Delta(\mathbf{k}) \propto (k_x^2 - k_y^2)$ aufweisen; eine Energielücke $\Delta(\mathbf{k}) \propto |(k_x^2 - k_y^2)|$ wäre demnach „konventionell“). Ebenso wird Augenmerk auf die Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus gelegt. Informationen zum

⁴Myon-Spin-Rotation / Myon-Spin-Relaxation

⁵Informationen zur Symmetrie des Ordnungsparameters von Supraleitern sind z. B. in [68] zu finden

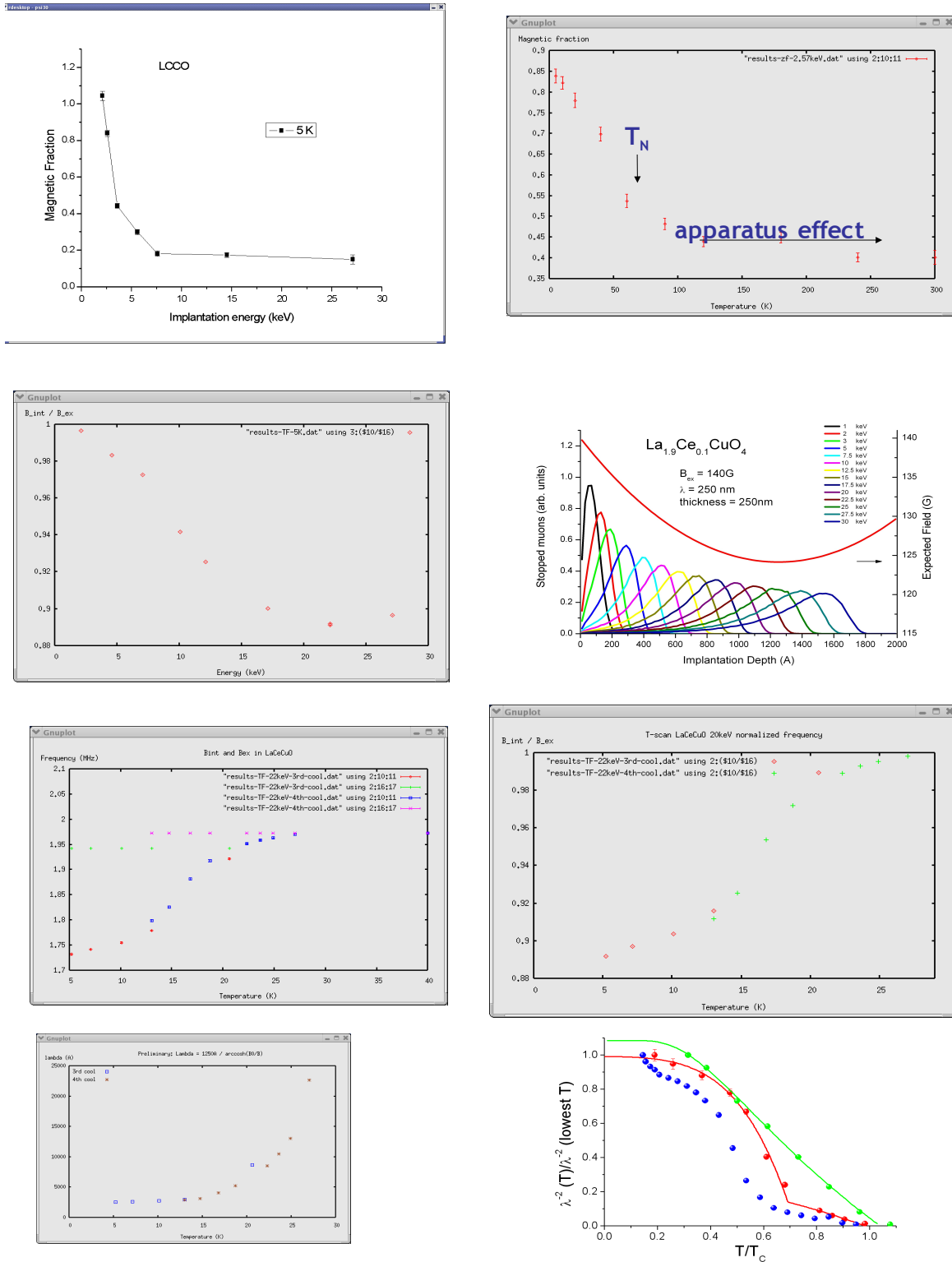
Ordnungsparameter von PCCO ($\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$) sind in [128] zu finden, in [83] wird der Ordnungsparameter von PLCO (PrLaCuO_4) untersucht, in [15] der von NCCO ($\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$) und in [103] wird der Zusammenhang zwischen der Energielücke eines SL und seiner Sprungtemperatur in LSCO ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$) behandelt.

Abbildung 4.19 zeigt exemplarisch einige typische Messungen. Oben links ist der magnetische Anteil der Schicht einer bestimmten Tiefe zugeordnet. Man erkennt, dass der der Oberfläche nahe Bereich eines LCCO-Films, der bei 5 Kelvin supraleitend ist, eine Magnetisierung aufweist. Rechts daneben zeigt ein Schaubild den temperaturabhängigen Anteil bei einer festen Tiefe (ca. 100-200 nm). Der magnetisierte Anteil geht mit der Temperatur zurück; die Néel-Temperatur markiert den Zusammenbruch des Antiferromagnetismus. Darunter (zweite Zeile, links) ist die Stärke der magnetischen Induktion B_{in} in der Probe gegenüber dem externen Feld gezeigt. Die Kurve weist einen *cosh*-ähnlichen Verlauf auf, was durch die London-Gleichungen (vgl. Gl. 2.86) zu erwarten war. Rechts daneben ist das entscheidende Stopp-Profil gezeigt, das angibt, wie weit die Myonen in den Festkörper eindringen. In der dritten Zeile sind Temperaturverläufe des eindringenden Magnetfelds für verschiedene Abkühlvarianten („Zero-Field Cooled“ (ZFC) s.u., „Field Cooled“ (FC))⁶ abgebildet. In der vierten Zeile sind Eindringtiefe λ bzw. das inverse Quadrat der Eindringtiefe (λ^{-2}) gegen die Temperatur eingetragen. Daraus kann die Dichte der die Supraleitung bewirkenden Ladungsträger (s. Abschnitt 2.2) abgelesen werden, denn diese ist zu λ^{-2} proportional.

Die wichtigsten Ergebnisse der μSR Messungen sind in [80] übersichtlich zusammengefasst. Bezüglich der magnetischen Eigenschaften der Kuprat-Schichten gilt:

- Unter- und optimal-dotierte LCCO-Schichten weisen eine magnetische Oberflächenschicht auf.
- Die Dicke dieser magnetischen Oberflächenschicht nimmt mit zunehmender Dotierung von etwa 40 nm auf Null ab.
- Die Dicke der magnetischen Oberflächenschicht nimmt mit zunehmender Temperatur ab.
- Die magnetische Oberflächenschicht lässt sich nicht durch Abtragen der Atome der obersten 40 nm beseitigen; nach Abtragen entsteht eine neue magnetische Oberflächenschicht an der neuen Oberfläche.
- Unter-dotierte, epitaktische LCCO-Filme zeigen eine langreichweitige antiferromagnetische Ordnung, während der Ordnungsgrad mit „optimalerer“ Dotierung abnimmt.

⁶Typ-I SL unterscheiden sich nicht bezüglich ZFC oder FC. Deren Zustände sind wirkliche thermodynamische Zustände, d.h. ohne Hysterese-Verhalten. Das Eindringen von Fluss in Typ-II SL resultiert hier jedoch in einem Verhalten, das von der Vorbehandlung abhängt.

Abbildung 4.19: μSR -Messung an LCCO. Erläuterungen im Text.

- Optimal-dotierte LCCO-Schichten weisen eine antiferromagnetische Ordnung auf, wenn sie nach dem Wachstumsprozess nicht im Vakuum einem Reduktionsprozess unterworfen werden, sondern in einer Ozonatmosphäre bei ca. 10^{-5} mbar abgekühlt werden. Die Néel-Temperatur beträgt dann etwa 70 Kelvin.
- Antiferromagnetismus wird in überdotierten Proben nicht beobachtet.

Bezüglich der supraleitenden Eigenschaften der Kuprat-Schichten gilt (wobei zur Messung die Schichten im Nullfeld abgekühlt wurden und erst danach das Magnetfeld (140 Gauß) angelegt wurde (*Zero-Field cooling (ZFC)*):

- Der Supraleiter ist im sog. *Meißnerzustand*; das Magnetfeld ist parallel zur Filmebene ausgerichtet.
- Die Verteilung der Feldstärke gemäß der Theorie ist: $\frac{|\mathbf{B}|}{|\mathbf{B}_0|} = \frac{\cosh\left(\frac{t-z}{\lambda}\right)}{\cosh\frac{t}{\lambda}}$.
- Das Ergebnis:
 - Die magnetische Oberflächenschicht stört das Meißnerprofil des eindringenden Magnetfelds.
 - Die Dichte der die Supraleitung bewirkenden Ladungsträger zeigt ein ungewöhnliches Temperaturverhalten. Ihr Verhalten zeigt Veränderungen im Bereich optimaler Dotierung. Ob und in wie weit dieses Verhalten auf eine mögliche Existenz von mehreren Energielücken im supraleitenden Zustand (entsprechend [110]) deutet, wäre noch genauer zu untersuchen.

RBS, RBS-Channeling und ERDA

Abb. 4.18 (oben, rechts) zeigt eine RBS-Channeling Messung (gemessen von H. Lütken am PSI) eines LCCO-Films. Das Prinzip einer Channeling Messung entspricht im Prinzip dem einer RBS Messung. Der Unterschied besteht darin, die Ionen entlang (den „Kanälen“) einer Kristallachse (hier entlang der c-Achse) einzuschießen. Die Ionen können so besser in den Kristall eindringen und reagieren auf Änderungen der Gitterstruktur. Die Kanalnummer gibt die Energie an und ist ein Maß für die Tiefe der eingedrungenen Heliumkerne. Je tiefer die Kerne eindringen, umso größer ist der Energieverlust. Dementsprechend markiert der Peak bei Kanal 370 die Probenoberfläche. Der Pfeil markiert diejenige Region im LCCO-Film, die direkt über dem Substrat angeordnet ist. Sie ist durch Gitterfehler charakterisiert. Deshalb der Anstieg der Detektionsrate.

ERDA⁷ ermöglicht ein Tiefenprofil der Konzentration einer Sorte von Atomkernen: Ein Strahl

⁷Elastic Recoil Detection Analysis, Elastische Rückstreu Detektions-Analyse, gemessen am PSI

von schwereren Ionen als He-Kerne wird auf eine Probe geschossen. Elastisch bedeutet hier, dass Atome der Probe herausgeschleudert und in einem Detektor registriert werden. Die gemessene Energie identifiziert das Element/Nuklid, die gemessene Zeit die Tiefe.

Eine Fragestellung, die im Kontext der Hochtemperatursupraleiter sehr aktuell ist, ist diejenige nach dem Sauerstoff an Zwischengitterplätzen, der durch seine hohe Elektronegativität Ladungsträger binden kann. Experimentell ist bekannt, dass T'-LCCO erst durch einen Reduktionsprozess nach der Herstellung mittels MBE supraleitend wird (vgl. Abschnitt 3.1.2).

Das durchgeführte Experiment dazu umfasste folgende Schritte:

- Durchführung eines Reduktionsschrittes gemäß demjenigen bei der Herstellung ($T = 740^\circ$, $t = 20$ min).
- Nach Erkalten und Entnahme aus der Vakuumkammer sofortiges Einschweißen der Probe in ein Glasrohr unter Schutzgasatmosphäre (Argon).
- Senden der Probe von Darmstadt an das PSI.
- Aufbewahrung der Probe in einer O^{18} Umgebung für 72 Stunden.
- ERDA-Messung zur Bestimmung der Tiefenabhängigkeit des O^{18}/O^{16} Verhältnisses.

Die Fragestellung, ob die Probe beim Hantieren (z. B. beim Entnehmen der Probe aus der MBE-Kammer oder beim Einsetzen in Messapparaturen) zumindest partiell durch Luftsauerstoff verunreinigt wird und die in Zusammenhang mit dem beobachteten Oberflächenmagnetismus und der Veränderung der Leitfähigkeit mit der Zeit auftaucht, kann dadurch beantwortet werden.

Die Ergebnisse der Messungen:

- RBS⁸: Innerhalb der Auflösung (3%-5%) der Methode keine Veränderung der (La, Ce) / Cu Stöchiometrie mit der Tiefe.
- ERDA: Innerhalb der Auflösung (10%) der Methode keine Änderung der Cu / O Stöchiometrie mit der Tiefe.
- Keine veränderte Tiefenabhängigkeit des O^{18}/O^{16} Verhältnisses im Rahmen der Messgenauigkeit.

⁸Rutherford Back-Scattering, gemessen am PSI

4.8 Bulk Kuprate

In diesem Abschnitt werden die Charakterisierungsmessungen der Proben gezeigt, deren Synthese in Abschnitt 3.7 geschildert wurde.

4.8.1 Charakterisierung: XRD und Magnetisierung

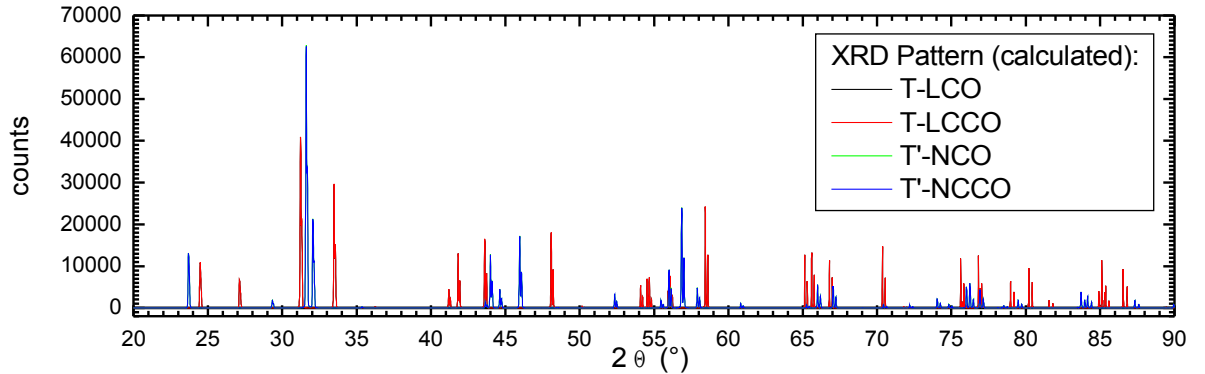


Abbildung 4.20: Berechnete (Pulver-) Röntgendiffraktogramme (T-LCO, T-LCCO, T'-NCO, T'-NCCO). Die Beugungsbilder für T- und T'-Struktur unterscheiden sich klar. Die simulierte Dotierung (5%) kann nicht aufgelöst werden.

Abb. 4.20 zeigt mittels der Software **FullProf** [32] berechnete Pulver-Diffraktogramme für La_2CuO_4 (schwarze Kurve) und $\text{La}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ (rote Kurve) (beide in der T-Struktur vorliegend) und Nd_2CuO_4 (grüne Kurve) und $\text{Nd}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ (blaue Kurve) (beide in der T'-Struktur vorliegend). Bei der Berechnung wurde nicht berücksichtigt, dass eine Dotierung entsprechend Vegards Gesetz für Legierungen die Gitterparameter ändert. Praktisch liegen aber die beiden Diffraktogramme der T-Struktur aufeinander und die der T'-Struktur ebenso. Somit verdeckt die rote Kurve die schwarze nahezu vollständig; gleiches gilt für die blaue und die rote. Damit ist ein wichtiges Ergebnis offenbart: Das Ersetzen von beispielsweise Lanthan durch Cer ändert das Diffraktogramm nicht aufgrund unterschiedlicher Formfaktoren. Änderungen des Diffraktogramms durch Dotierung sind praktisch ausschließlich durch veränderte Gitterparameter hervorgerufen. Gleichzeitig gibt Abb. 4.20 eine Übersicht über die Röntgenmuster beider Strukturen an.

Abb. 4.21 zeigt eine Magnetisierungsmessung von synthetisiertem $\text{La}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ (T-Struktur). Deutlich zu erkennen ist die Sprungtemperatur bei etwa 30 Kelvin und das diamagnetische Verhalten. Diese Verbindung wurde mittels NaOH als Flussmittel hergestellt. Die Phase ist keinesfalls rein. Trotzdem bildet sich eine ausgeprägte supraleitende Phase aus. Wir vermu-

	T-LCO	T-LCCO
Material	La_2CuO_4	$\text{La}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$
Einheitszelle ($a b c$), Volumen	(3.781 3.781 13.138), 187.82	(3.781 3.781 13.138), 187.82
Atompositionen, rel Besetzungen	La: (0 0 0.3643), 0.125 Cu: (0 0 0), 0.0625 O_I : (0 0.5 0), 0.125 O_{II} : (0 0 0.1731), 0.125	La: (0 0 0.3643), 0.1125 Ce: (0 0 0.3643), 0.0125 Cu: (0 0 0), 0.0625 O_I : (0 0.5 0), 0.125 O_{II} : (0 0 0.1731), 0.125
	T'-NCO	T'-NCCO
Material	Nd_2CuO_4	$\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$
Einheitszelle ($a b c$), Volumen	(3.945 3.945 12.171), 189.42	(3.945 3.945 12.171), 189.42
Atompositionen, rel Besetzungen	Nd: (0 0 0.3513), 0.11875 Cu: (0 0 0), 0.0625 O_I : (0 0.5 0), 0.125 O_{II} : (0 0 0.25), 0.125	Nd: (0 0 0.3513), 0.1125 Ce: (0 0 0.3513), 0.0125 Cu: (0 0 0), 0.0625 O_I : (0 0.5 0), 0.125 O_{II} : (0 0 0.25), 0.125

Tabelle 4.4: T vs T', dotiert vs. undotiert, Gitterparameter an KW05 angefitet (LC(C)O) bzw. aus [89] (NC(C)O).

ten, dass trotz Cer-Dotierung das Kuprat aufgrund von in die Kristallstruktur eingelagerten Na^+ -Ionen lochdotiert ist.

Abb. 4.22 zeigt exemplarisch vier Röntgendiffraktogramme und mittels **FullProf** angefitete berechnete Diffraktogramme (rote Kurven). Bei den Messungen handelt es sich im $2\Theta - \Theta$ -scans von 20 bis 90 Grad, die mittels eines **Siemens D5000** Diffraktometers aufgenommen wurden. Das obere Schaubild zeigt eindeutig, dass das optimal dotierte $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ in der T-Struktur vorliegt. Alle in dieser Struktur erwarteten Reflexe sind im richtigen Größenverhältnis vorhanden. Zusätzlich sind noch deutlich zwei weitere Reflexe (bei 28° und bei 39°) zu erkennen. Die Verbindung liegt also nicht phasenrein vor. Im zweitoberen Bild erkennt man die Messung und die Rechnung von Yttrium-dotiertem Lanthankuprat. Auch dieses liegt in der T-Struktur vor, deren berechnete Merkmale durch das Diffraktogramm reproduziert sind. Bei etwa 32.5° und bei 38° existieren weitere Reflexe. Damit kann vorläufig zusammengefasst werden, dass Synthesen von 214-Kupraten in der T-Struktur problemlos mittels der Hydroxidflussmethode möglich sind, dass es aber größeren Aufwands bedarf, diese Verbindungen phasenrein herzustellen.

Im zweituntersten Bild von Abb. 4.22 ist das Diffraktogramm von Nd_2CuO_4 gezeigt. Diese Verbindung liegt in der T'-Struktur vor; jedoch längst nicht phasenrein. Es existiert eine Unzahl von Reflexen, die mehreren Fremdphasen zugeordnet werden müssen. Immerhin ist die

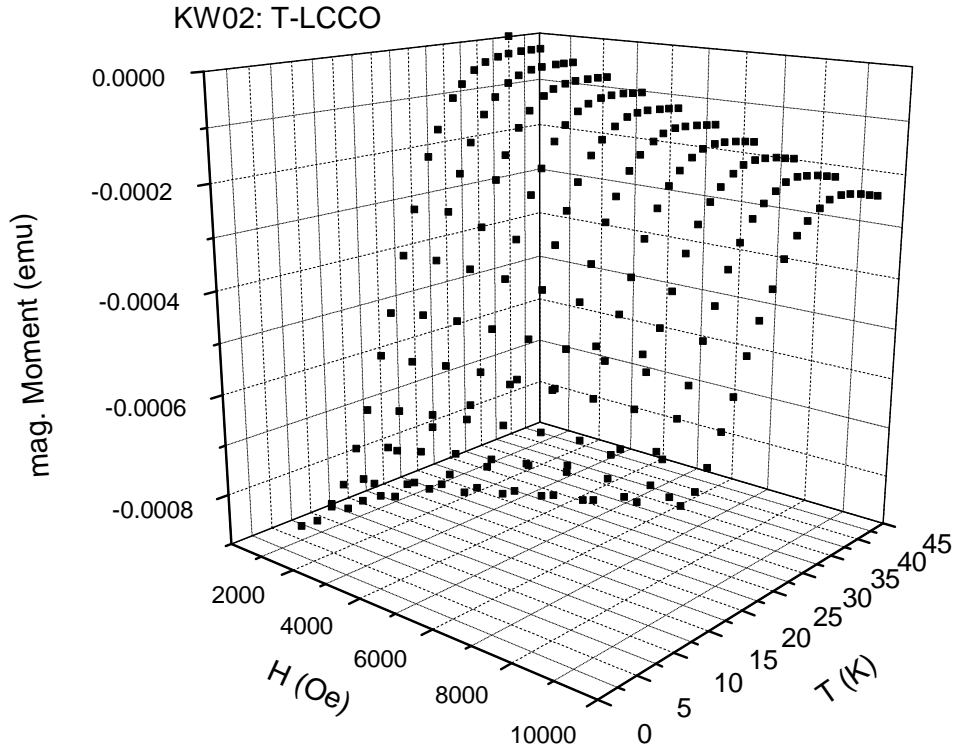


Abbildung 4.21: Magnetisches Moment von LCCO (T) (KW02) in Abhängigkeit von T und H (evtl. lochdotiert).

Synthese der T-Struktur möglich. Im unteren Schaubild ist ein erfolgreicher Syntheseversuch von $\text{La}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ gezeigt. Diese Verbindung liegt in der gleichen Struktur vor wie YBCO (=YBCO-123= $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$). Diese Struktur ist in Abb. 2.9 skizziert. Allerdings lassen sich auch hier Reflexe von Fremdphasen (z.B. bei 24° oder bei 31°) ausmachen.

Tabelle 4.4 fasst die wichtigsten Ausgangsparameter einiger Rietvelt-Verfeinerung zusammen. Insbesondere werden die Unterschiede zwischen der T- (oben) und der T'-Struktur (unten) und undotierten (links) und dotierten (rechts) Verbindungen aufgezeigt. Die Tabelle zeigt die Gitterparameter a , b und c und entsprechend das Volumen der Einheitszelle $V = abc$, die Atompositionen innerhalb der Einheitszelle in Einheiten der Gitterparameter sowie deren relative Besetzung.

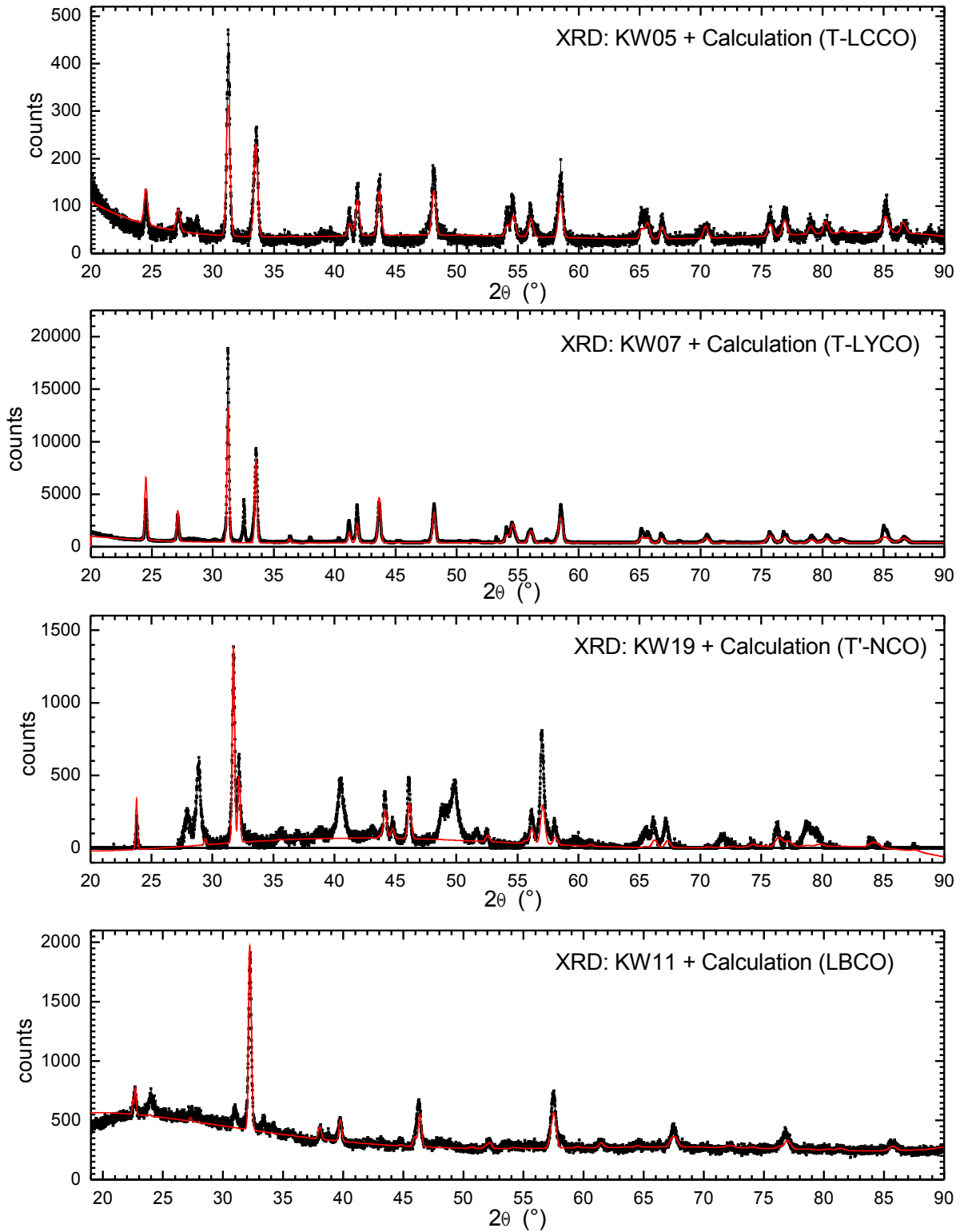


Abbildung 4.22: Röntgendiffraktogramme für LCCO (T), LYCO (T), NCO (T') und LBCO (123).

4.9 Fazit & Ausblick

Es wurden in den vorangegangenen Abschnitten die Ergebnisse von Röntgenbeugungs- und Widerstandsmessungen sowie den Röntgenabsorptionsmessungen XANES und EXAFS dargestellt. Außerdem sind die Ergebnisse der „Sonden“-Methoden μ SR, ERDA und RBS gezeigt. Zusammen mit den Magnetisierungsmessungen und Mikroskopieaufnahmen der Oberflächen ist somit eine umfangreiche Charakterisierung dünner elektron-dotierter $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ Schichten zusammengefasst.

Es zeigt sich, dass die c-Achse über weite Bereiche des Phasendiagramms linear mit der Ce-Dotierung abnimmt, wie es durch andere dotierte Kuprate nahe gelegt ist. Es zeigt sich weiterhin, dass das Phasendiagramm eine weitere Struktur aufweist, wenn man die Kristallinität der epitaktisch abgeschiedenen Proben berücksichtigt. Die Proben entsprechen Punkten auf einer gekrümmten Fläche im dreidimensionalen Phasendiagramm, welches durch *Dotierung*, *XRD-Intensität* und T_c aufgespannt ist. Zukünftige Proben könnten speziell im Hinblick auf die Randpunkte der gekrümmten Fläche synthetisiert werden, um diese kritischen Bereiche präziser zu vermessen. Ferner sollten dann auch Rocking Curves aufgenommen werden, deren Breiten (FWHM) das Standardmaß sind, um die kristalline Qualität zu bestimmen.

Es zeigt sich weiterhin, dass die Leitfähigkeit von LCCO-Schichten im Laufe zweier Jahre um wenige Prozent abnimmt. Die Abnahme ist dabei umso größer, je höher T_c ist, während T_c selbst im Wesentlichen unverändert bleibt. Es scheint außerdem sehr lohnenswert, die XRD- und Leitfähigkeitsmessungen sukzessive zu wiederholen, um die temporale Degradation zu beobachten. Evtl. könnten die Proben gezielt einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt werden, um den Einfluss auf die oben genannten Parameter zu erforschen.

Die durchgeführten EXAFS-Messungen gestatteten, strukturellen Untersuchungen, die durch Röntgenbeugungsmethoden nicht möglich sind. Es könnten zukünftig tiefergehende Messungen durchgeführt werden, speziell um richtungs- und elementspezifisch die Kupfer - Sauerstoff Nachbarschaft, welche als entscheidend für die Supraleitung in Kupraten betrachtet wird [62], zu studieren. Insbesondere gäben solche Messungen, auf höhere Präzision bedachte Messungen, weitere Ansatzpunkte für die Untersuchung des interstitiellen Sauerstoffs (speziell für die Resonanz bei $r = 2.8 - 2.9 \text{ \AA}$).

Die am PSI durchgeführten Myon-Spin-Messungen und RBS- bzw. ERDA-Messungen ergeben, dass sich an der Oberfläche der Kupratfilme eine magnetische Schicht ausbildet, die jedoch nicht durch die Kupferablagerungen verursacht ist. Auch ein Eindringen von Sauerstoff ist ausgeschlossen. Gradienten in der longitudinalen Elementverteilung existieren ebenfalls nicht.

Aus den in der Einleitung dieses Abschnitts genannten Gründen wurde vergeblich versucht, Bulk-LCCO in der T'-Struktur zu synthetisieren. Während die T-Struktur aus einer Hydroxid-Schmelze erhalten wird, scheint die T'-Struktur nicht herstellbar.

5 Doppelperowskite

„Magnetfeldsensor mit ferromagnetischer, dünner Schicht“ [38], „Mehrschichtensystem für magnetoresistive Sensoren und Verfahren zu dessen Herstellung“ [40] bzw. „Magnetfeldsensor mit ferromagnetischer, dünner Schicht“ [39] sind zwei Europäische Patentschriften bzw. eine Europäische Patentanmeldung des Nobelpreisgewinners Peter Grünberg¹. Seine Arbeiten zum Thema Magnetismus finden heute in nahezu jeder Computerfestplatte Anwendung. Dies sei exemplarisch als Motivation für die Arbeit an magnetischen Materialien genannt. Mögliche, geeignete Ausgangsmaterialien für zukünftige „Spintronik“-Anwendungen (d.h. Materialien, in denen nur Ladungsträger mit einer der beiden Spinausrichtungen zum Ladungstransport beitragen) sind Inhalt dieses Kapitel der vorliegenden Arbeit.

In erster Linie geht es um XMCD-Messungen zur elementspezifischen Untersuchung ($\text{Re}_{\text{L}_{2,3}}$ -Kanten) von Magnetismus in Doppelperowskite vom Typ $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{BB}'=\text{FeRe}$). Bisher bekannt waren ein Zusammenhang zwischen der Curie-Temperatur T_{C} und dem Toleranzfaktor t sowie zwischen T_{C} und dem induzierten Spinmoment am nichtmagnetischen Ion B' . Es wird sich zeigen, dass die oben genannten drei Verbindungen eine Ausnahme bezüglich beider Regel darstellen.

Das Kapitel ist in die folgenden Abschnitte eingeteilt:

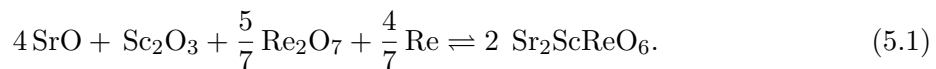
- Abschnitt 5.1 beschreibt die Herstellung der mehr oder weniger magnetischen Doppelperowskite.
- Abschnitt 5.2 zeigt in der Tabelle 5.1 die zu jeder Probe durchgeführte Messung, berechnete Werte für μ_{S} und μ_{L} (sofern vorhanden) und verweist weiter auf die grafische Darstellung der Daten auf den nächsten Seiten.
- Abschnitt 5.3 zeigt XANES-Spektren der Fe_{K} -Kanten von A_2FeReO_6 ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$, Abk.: AFRO).
- In Abschnitt 5.4 sind die Ergebnisse der XMCD-Messungen an A_2FeReO_6 ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) sowie an $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$, $\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$, $\text{Sr}_2\text{CoTaO}_6$ und $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ gezeigt und diskutiert.

¹Nobelpreis für die Arbeiten in Bezug auf den GMR-Effekt (Giant Magneto-Resistance) für Peter Grünberg und Albert Fert [14]

- Abschnitt 5.5 zeigt in den Kontext von Abschnitt 5.4 gehörende Magnetisierungsmessungen von $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ und $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$.
- Abschnitt 5.6 fasst die wichtigsten Ergebnisse zusammen und eröffnet einen Ausblick auf sinnvoll erscheinende zukünftige Untersuchungen.

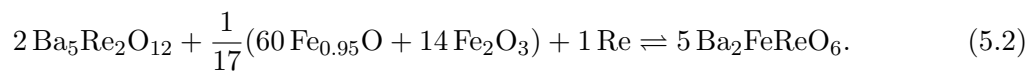
5.1 Herstellung

Die Probe $\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$ wurde von D. Mikhailova an der TU-Darmstadt synthetisiert [86]:



Dabei wurde SrO durch thermische Zersetzung (2 h, 1323 K) im Vakuum aus Strontiumkarbonat (SrCO_3) gewonnen. Die Ausgangschemikalien wurden in Schutzatmosphäre (Glove-Box) in einem Mörser gemahlen, in pelletform gepresst und in einem Muffelofen ($1173\text{ K} < T < 1273\text{ K}$) etwa 30 h lang in einem Quarzglasrohr erhitzt.

Die Proben $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$, $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ und $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ wurden von K. G. Bramnik an der TU-Darmstadt hergestellt. Die Herstellung von $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ ist beschrieben in [111]; die der beiden anderen erfolgte analog. Die Reaktionsgleichung ist:



Pellets der Ausgangsstoffe wurden bei 10^{-3} mbar und 1223 K in einem Quarzglasrohr für 24 Stunden erhitzt. Das $\text{Ba}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$ wurde hergestellt, indem 5 Teile $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und 2 Teile NH_4ReO_4 in Wasser gelöst wurden. Nach Verdampfen des Wassers bei 100 °C wurden die übrigen Bestandteile bei 600 °C erhitzt, bis kein Gas mehr austrat. Anschließend wurden sie 96 Stunden bei 1000 °C getempert.

Die Probe $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$ wurden hergestellt von K. Mogare und Y. Krockenberger am MPI-Stuttgart [74]:



Die Ausgangschemikalien wurden auch hier in einem Mörser gemahlen, in pelletform gepresst und in einem Korundtiegel (Al_2O_3) innerhalb eines Quarzglasrohres für 48 h bei 1273 K erhitzt. Anschließend wurde die Probe für einige Stunden bei 673 K in einer Sauerstoffatmosphäre erhitzt, um überschüssiges Os zu oxidieren.

Laut Röntgenbeugungsmessung sind alle Produkte entweder phasenrein oder enthalten 1-2 gewichts- % metallisches Re.

Ein Ergebnis einer Pulver-Messung: $\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$ und $\text{Ca}_2\text{ScReO}_6$: monokline Phase mit:

- $\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$: $a=5.6886(2)$ Å, $b=5.6678(2)$ Å, $c=8.0067(3)$ Å und $\beta=90.017(22)^\circ$.
- $\text{Ca}_2\text{ScReO}_6$: $a=5.4802(2)$ Å, $b=5.6153(2)$ Å, $c=7.8222(2)$ Å und $\beta=90.121(3)^\circ$.
- Kationen-Ordnung: 93%-95%.

5.2 Proben und durchgeführte Messungen

Probe	Kante(n)	Typ	H (T)	T (K)	Result (Abb.)
$\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$	Re- L_2 , L_3	XMCD	6	10	$\mu_S=-0.47119$, $\mu_L=0.15824$ (5.5)
	Re- L_2	XMCD(B)	6	10	plot (5.12)
	Fe-K	XMCD	6	10	(5.9)
	Ca-K	XMCD	6	10	(5.6)
	Fe-K	XANES		300	(5.1)
$\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$	Re- L_2 , L_3	XMCD	6	10	$\mu_S=-0.735386$, $\mu_L=0.212033$ (5.4)
	Re- L_2	XMCD(B)	6	10	(5.11)
	Fe-K	XANES		300	(5.1)
	Fe-K	XMCD	6	10	(5.8)
$\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ ($n_{\text{holes}}=9$)	Ba- L_2 , L_3	XMCD	6	10	$\mu_S=-0.00242$, $\mu_L=-0.00153$ (5.2)
					$\mu_S=-0.00410$, $\mu_L=-0.00260$ (5.2)
	Re- L_2 , L_3	XMCD	6	10	$\mu_S=-0.555132$, $\mu_L=0.148712$ (5.3)
	Re- L_2	XMCD(B)	6	10	(5.10)
	Fe-K	XMCD	6	10	(5.7)
	Fe-K	XANES	0	300	(5.1)
$\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$	Re- L_2 , L_3	XMCD	6	10	$\mu_S=0.008067$, $\mu_L=-0.002304$ (5.15)
				80	$\mu_S=0.013494$, $\mu_L=-0.002652$ (5.16)
$\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$	Os- L_2 , L_3	XMCD	6	280	$\mu_S=-0.179$, $\mu_L=-0.0025$ (5.13)
	Os- L_2	XMCD(B)	6	300	(5.14)
$\text{Sr}_2\text{CoTaO}_6$	Ta- L_2 , L_3	XMCD	6	10	$\mu_S=-0.000307$, $\mu_L=0.000154$ (5.17)
$\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$	Ir: L_2 , L_3	XMCD	6	10	$\mu_S=0.0314396$, $\mu_L=-0.0007823$ (5.18)
	Ir: L_3	XMCD	6	100	(5.19)

Tabelle 5.1: Ergebnisse der XMCD-Messungen an Doppelperowskiten an der ESRF, Grenoble. Die aus Bandstrukturechnungen erhaltene Löcherzahl n_h beträgt, wenn nicht anders angegeben, 5.3.

Tabelle 5.1 fasst alle in dieser Arbeit betrachteten Proben und die zugehörigen XMCD-Messungen zusammen. Sie gibt die äußeren Parameter (Feld und Temperatur) und im Fall von $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ die theoretisch berechnete Zahl der Löcher an. Außerdem offenbart sie die in dieser Arbeit berechneten Werte für μ_S und μ_L und verweist auf die Abbildungen, die die Messkurven grafisch darstellen.

Es handelt sich bei allen Proben um Doppelperowskite vom Typ $A_2BB'O_6$. Dabei steht A für die Erdalkalimetalle Barium, Strontium und Kalzium, die hier alle als zweifach positive Ionen vorliegen. B' steht für ein nichtmetallisches Übergangsmetall (Re, Os, Ta oder Ir) und B kann ein metallisches Übergangsmetall (Fe) oder ein nichtmetallisches Übergangsmetall (Sc, Cr oder Co) sein. O steht für Sauerstoff und es kann angenommen werden, dass Sauerstoff zweifach negativ geladen vorliegt. Sc wiederum liegt entsprechend dreifach positiv geladen vor. Die primitive Einheitszelle der Doppelperowskitstruktur ist in Abb. 2.11 dargestellt. Es wird davon ausgegangen, dass spin-polarisierte Leitungselektronen eine ferrimagnetische Ordnung zwischen den B und B' Gitterplätzen vermitteln.

Die Verbindungen A_2FeReO_6 ($A=Ca, Sr, Ba$) motivieren insofern eine Untersuchung, wie sie typische Vertreter für magnetische / ferrimagnetische Doppelperowskite sind [70] und einen großen Magnetowiderstand bei Raumtemperatur [69] haben.

5.3 XANES

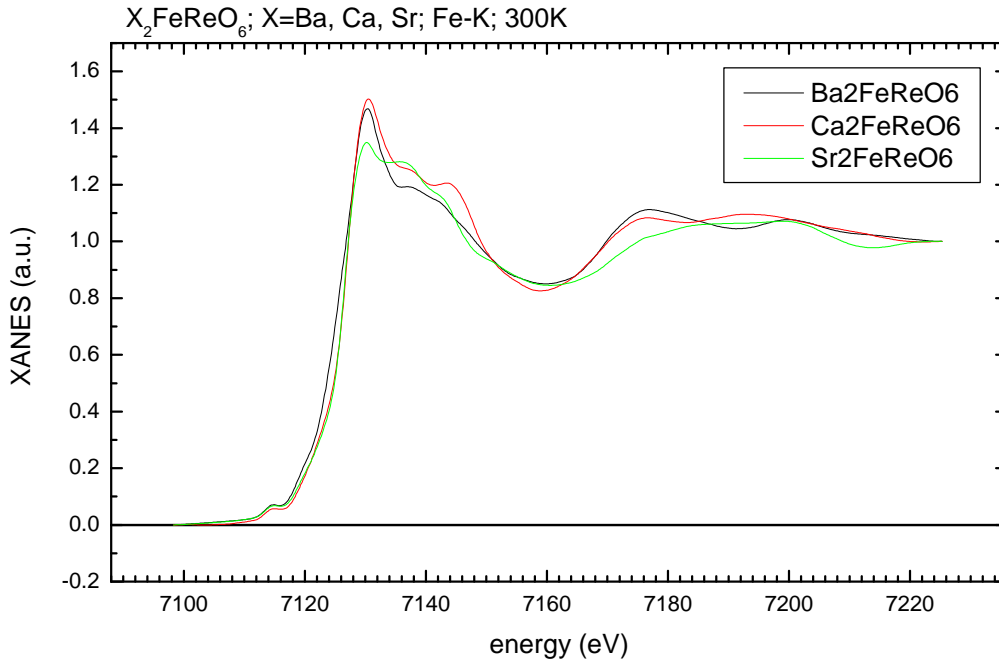


Abbildung 5.1: XANES der Fe_K -Kante von Ba_2FeReO_6 , Ca_2FeReO_6 , Sr_2FeReO_6 ; alle bei $T = 300$ K.

Abb. 5.1 zeigt die XANES Spektren der Fe_K Kante von Ba_2FeReO_6 , Sr_2FeReO_6 und Ca_2FeReO_6 bei Zimmertemperatur im Nullfeld auf eins normiert bei Energien in einem etwa 100 eV breiten

Interval ab der Absorptionskante. Bis zum Hauptmaximum ist der qualitative Verlauf der drei Kurven ähnlich. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die chemische Bindung der Eisenatome in allen drei Verbindungen äquivalent ist. Die Kurven unterscheiden sich in der Form der ausgebildeten Resonanzen im XANES-Bereich durch unterschiedliche Amplituden, während die Lage der Resonanzen und ihre Breite noch im Wesentlichen gleich sind. Inhaltlich lässt sich folgendes zusammenfassen:

- Die chemische Umgebung der Eisenatome ist in den Verbindungen $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$, $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ und $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ äquivalent.
- Die kristallographische Umgebung ist ähnlich; die Kristallsymmetrie ist gleich und die atomaren Abstände sind ähnlich.
- Die streuenden Potenziale in der Umgebung sind unterschiedlich stark.

Alle drei Punkte sind zu erwarten. Die XANES-Messung bestätigt die Qualität der Proben.

5.4 XMCD

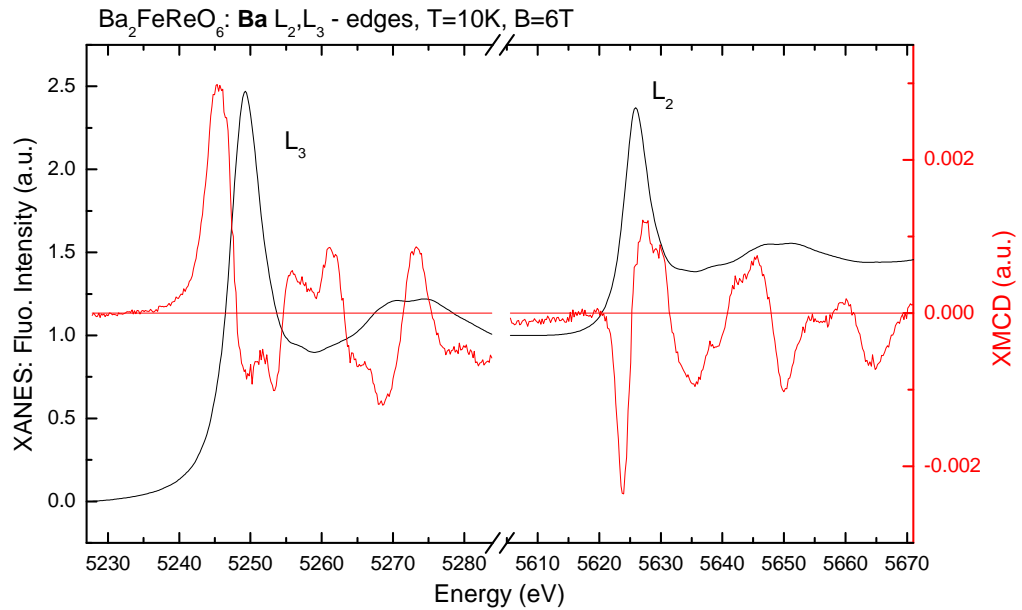


Abbildung 5.2: XANES und XMCD-Signal ($\text{Ba}_{L_{2,3}}$ -Kanten) von $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$.

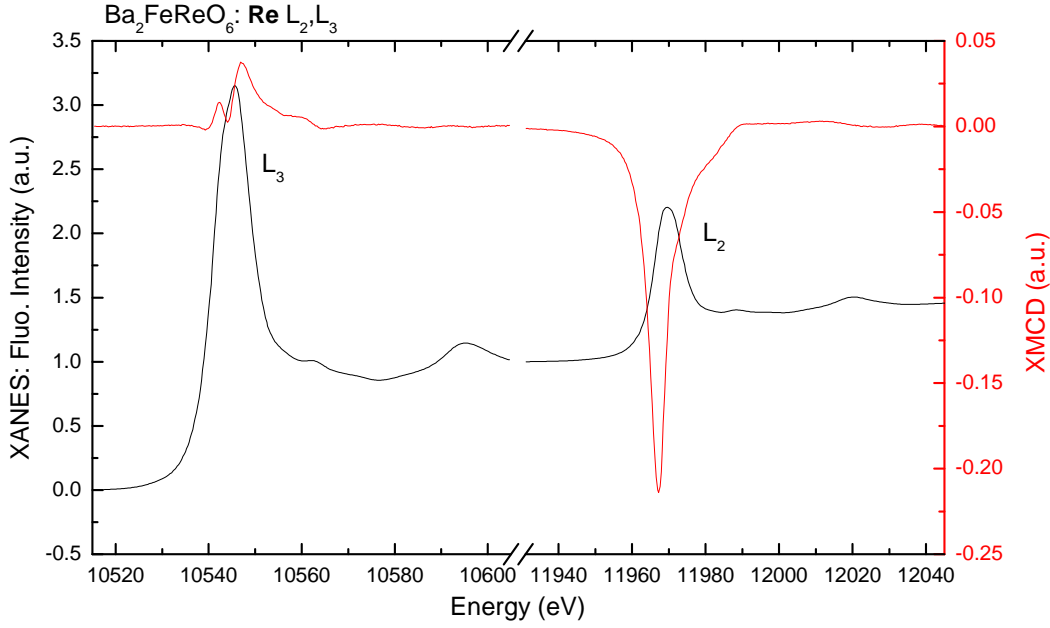


Abbildung 5.3: XANES und XMCD-Signal ($\text{Re}_{L_{2,3}}$ -Kanten) von $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ ($T = 10 \text{ K}$, $H = 6 \text{ T}$).

Tabelle 5.1 fasst alle Röntgenabsorptionsmessungen der Doppelperowskite zusammen. Alle drei AFRO Messungen zeigen ein ziemlich starkes XMCD-Signal. Tabelle 5.2 fasst die wichtigsten Messgrößen zusammen.

Verbindung	t	T_C [K]	R. G.	μ_S	μ_L	$\mu_L + \mu_S$	μ_L/μ_S
$\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$	1.057	325	FM3m	-0.56	0.15	-0.41	-0.27
$\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$	0.997	400	$\text{P2}_1/\text{n}$	-0.74	0.21	-0.53	-0.28
$\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$	0.943	540	$\text{FM}\bar{3}\text{m}$	-0.47	0.16	-0.31	-0.34

Tabelle 5.2: Toleranzfaktor, Curie-Temperatur, Raumgruppe, Spinmoment, Bahndrehimpuls-moment, deren Summe und deren Quotient von A_2FeReO_6 ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$). Toleranzfaktoren aus [105] (Toleranzfaktor s. Gl. 2.135), Momente am Re-Atom in Einheiten von μ_{Bohr} gemessen.

5.4.1 $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$, $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$, $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$

Im Folgenden werden die in Tabelle 5.1 angekündigten Messkurven, die die XMCD-Messungen der Proben A_2FeReO_6 ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) betreffen, gezeigt (Abbildungen 5.3 - 5.12).

Abb. 5.2 zeigt die im Wesentlichen zum Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ proportionale Detektionsrate (schwarze Kurve) und das XMCD-Spektrum (rote Kurve) der $\text{Ba}_{L_{2,3}}$ -Kanten von

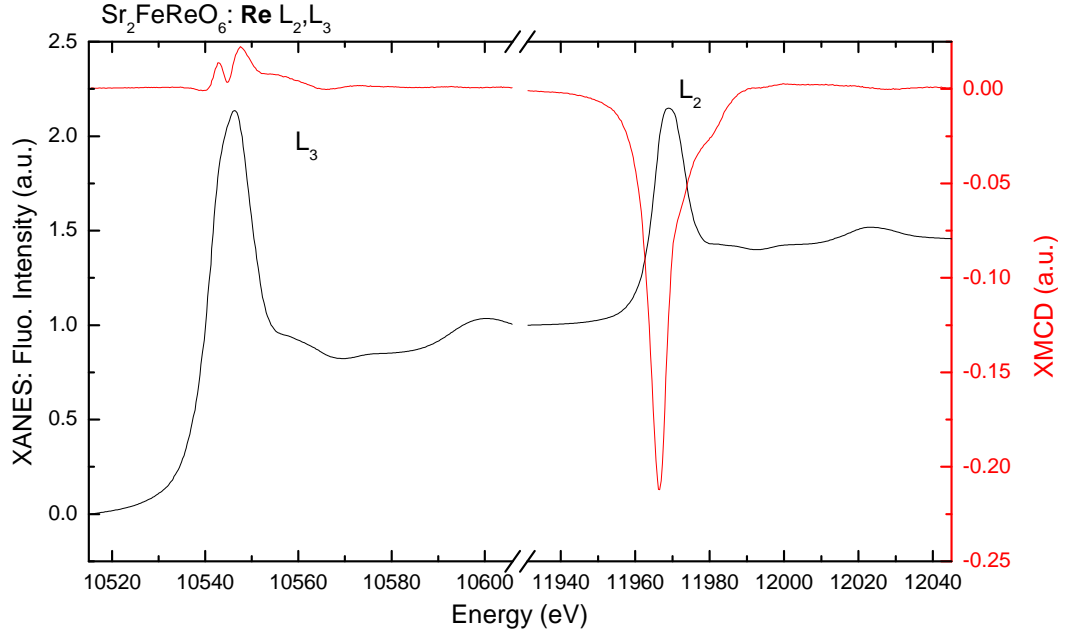


Abbildung 5.4: XANES und XMCD-Signal ($\text{Re}_{L_{2,3}}$ -Kanten) von $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ ($T = 10 \text{ K}$, $H = 6 \text{ T}$).

$\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ bei 10 K und 6 T.

Abb. 5.3 zeigt den Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ (schwarze Kurve) und das XMCD-Spektrum (rote Kurve) der $\text{Re}_{L_{2,3}}$ -Kanten von $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ bei 10 K und 6 T. Abb. 5.7 zeigt das XMCD-Spektrum zweier direkt nacheinander aufgenommenen Messungen von $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ an der Fe_K -Kante.

Abb. 5.4 zeigt das XANES- und XMCD-Signal der $\text{Re}_{L_{2,3}}$ -Kanten von $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ bei 10 Kelvin und 6 Tesla. Die Abb. 5.8 zeigt das XMCD-Signal zweier sukzessive durchgeführter Messungen an der Fe_K -Kante; wiederum bei 6 T und 10 K. Die Kurven zeigen jeweils einen qualitativ gleichen und quantitativ sehr ähnlichen Verlauf. Damit ist die Reproduzierbarkeit der Messungen gezeigt.

Abb. 5.5 zeigt das XMCD-Spektrum an der $\text{Re}_{L_{2,3}}$ -Kanten bei 10 K und 6 T, diesmal von $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$.

Eine Besonderheit stellt Abb. 5.6 dar. Sie zeigt die *erste* XMCD-Messung überhaupt, die an der Ca_K -Kante durchgeführt wurde. Dieser Energiebereich ist mit den weltweit verfügbaren Beamlines bisher nicht zugänglich gewesen; eine spezielle Konfiguration des experimentellen Setups durch die Beamline Verantwortlichen machte eine solche Messung trotzdem möglich.

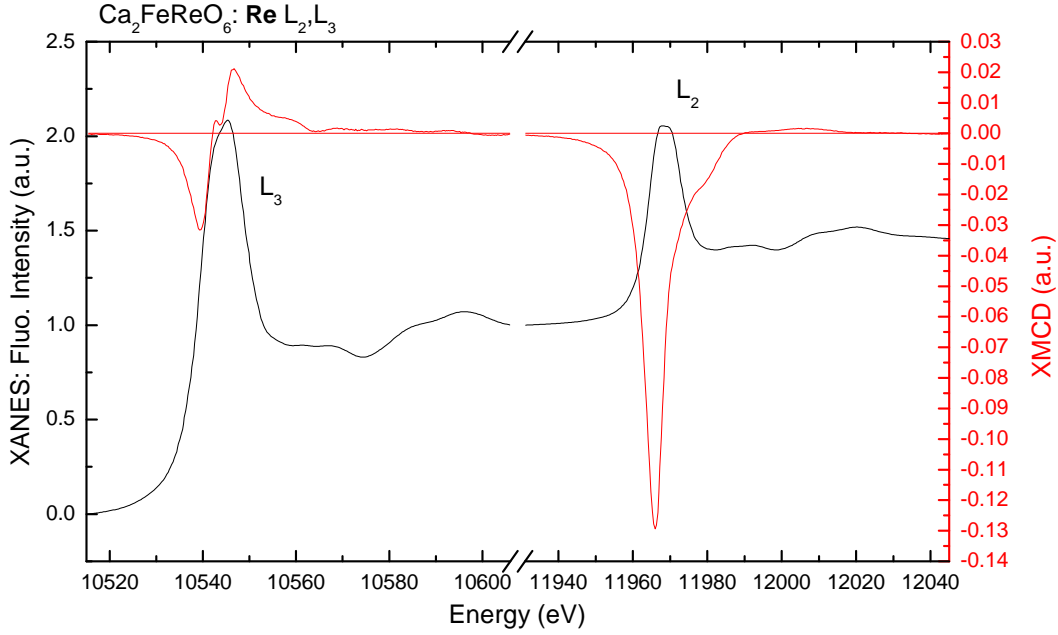


Abbildung 5.5: XANES und XMCD-Signal ($\text{Re}_{L_{2,3}}$ -Kanten) von $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ ($T = 10 \text{ K}$, $H = 6 \text{ T}$).

Analog zu oben zeigen die Abb. 5.7, 5.8 und 5.9 die XMCD-Signale der Fe_K -Kanten von $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$, $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ und $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$.

Besonders erwähnenswert erscheinen folgende Punkte:

- bezüglich der XMCD-Messungen an den $\text{Re}_{L_{2,3}}$ -Kanten:
 - Alle drei Verbindungen A_2FeReO_6 ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) zeigen eindeutig ein XMCD-Signal an den $\text{Re}_{L_{2,3}}$ Kanten / am $\text{Re } 5d$ Orbital und damit magnetisches Verhalten am „nichtmagnetischen“ Atom.
 - Alle drei Verbindungen zeigen das stärkste XMCD-Signal an der L_2 -Kante. Das betrifft den $m = 1$ Zustand und entspricht den Erwartungen.
 - Alle XMCD-Kurven an der L_2 -Kante zeigen einen ähnlichen Verlauf.
 - Die XMCD-Kurven an der L_3 -Kante von $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ und $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ zeigen einen ähnlichen Verlauf, der von dem von $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ abweicht. Alle drei haben zwei Maxima im ersten Quadranten. Letztere Verbindung einen zusätzlichen im vierten.
 - Das XMCD-Signal von $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ ist betragsmäßig etwa um den Faktor 2 kleiner als das der anderen.
 - Die XMCD-Signale der drei Verbindungen zeigen einen verglichen mit denjenigen in [126] analogen Verlauf (zumindest was die das Integral über die XMCD-Kurve

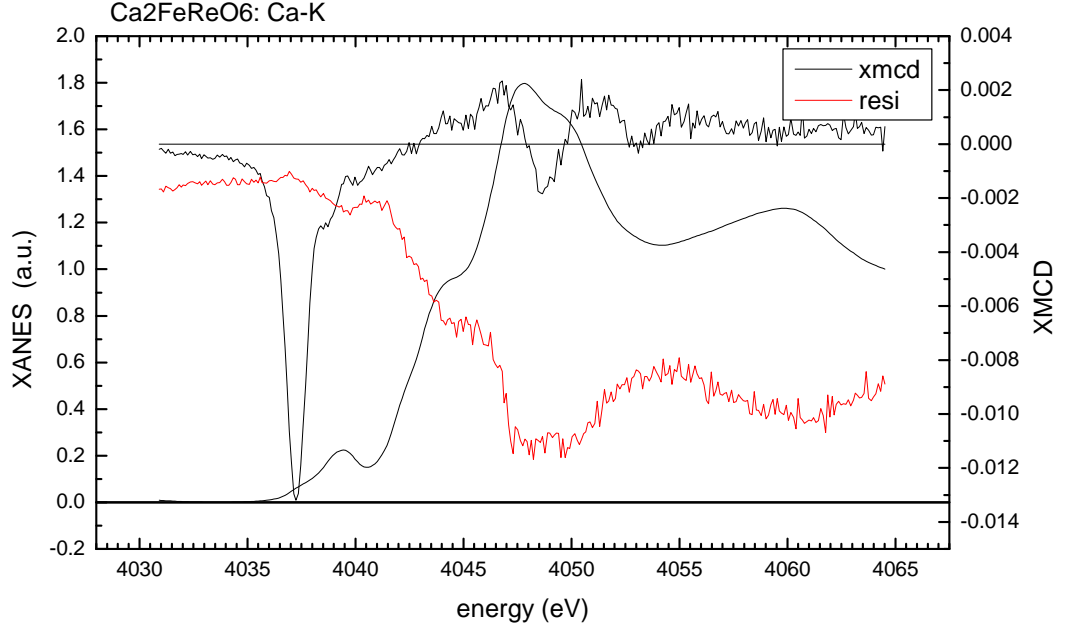


Abbildung 5.6: XMCD-Signal (Ca_K -Kante) von $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ ($T = 10 \text{ K}$, $H = 6 \text{ T}$).

betrifft).

- In dem Trio nimmt $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ also aufgrund der XMCD-Messungen einen Sonderstatus ein.
- Die ermittelten Werte für die einzelnen Momente (bis auf $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$) mit denen aus [126] überein, wobei die n_h jedoch leicht unterschiedlich gewählt wurde. Im von der Zahl der Löcher unabhängigen Quotienten besteht jedoch gute Übereinstimmung.
- bezüglich der XMCD-Messungen an der Fe_K -Kante:
 - Alle drei Messungen zeigen einen ähnlichen Verlauf: zwischen etwa 7112 eV und 7145 eV existieren fünf Maxima.
 - Bei allen Messungen ist das Fehlersignal (*Resi* von franz. résiduel, s. Gl. 3.26) an der Stelle der Spektren maximal, an denen sich das XMCD-Signal am stärksten ändert. Das ist zu erwarten und gilt im Allgemeinen für alle XMCD-Messungen.
 - Das XMCD-Signal ist am markantesten ausgeprägt bei $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ und es ist (auch betragsmäßig) am geringsten ausgeprägt bei $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$.
- bezüglich der XMCD-Messungen an den $\text{Ba}_{L_{2,3}}$ -Kanten in $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$:
 - Die Anwendung der Summenregeln ist auch hier gültig.
 - Jedoch ist die Wahl der Integrationsgrenzen durch den oszillierenden Verlauf des XMCD-Spektrums bei Energien oberhalb der jeweiligen Absorptionskante weniger eindeutig. Im Fall der L_2 -Kante wurde das Integral im Intervall [5619.5; 5631.4]

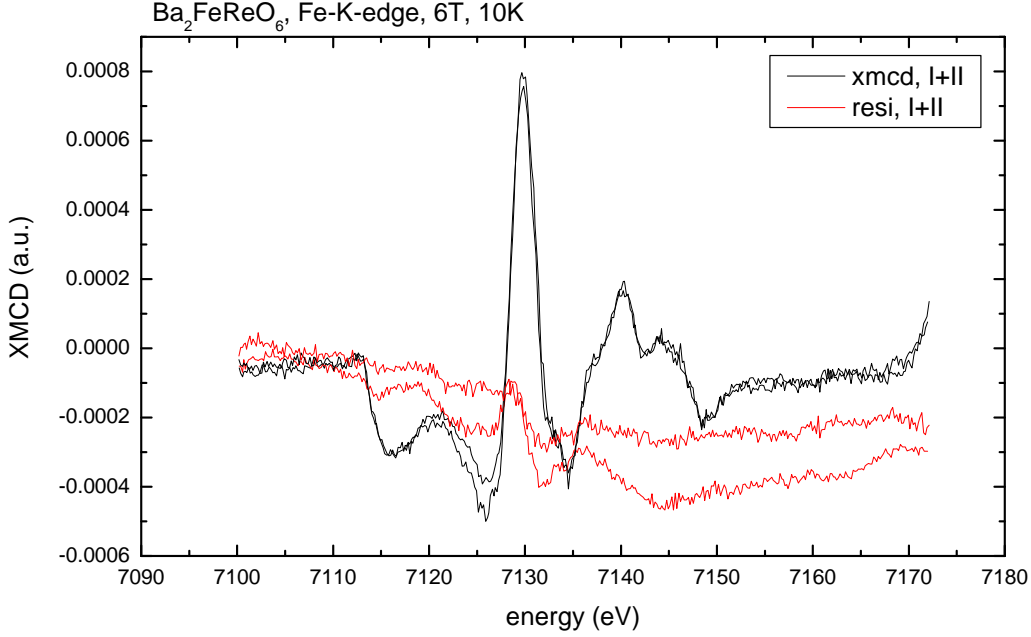


Abbildung 5.7: XMCD-Signal (Fe_K -Kante) von $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ ($T = 10 \text{ K}$, $H = 6 \text{ T}$).

berechnet, an der L_3 -Kante im Intervall $[5233.4; 5254.6]$. In beiden Fällen also bis zur ersten Nullstelle des XMCD-Signals *nach* dem Maximum der Absorptionsintensität.

- Die bei der Integration auftretenden positiven und negativen Beiträge löschen sich jedoch nicht vollständig auf; das resultiert in deutlich von Null verschiedenen Beiträgen des Bahndrehimpuls- und des Spinnmoments.
- Die zur Anwendung der Summenregeln verwendete Zahl der d-Löcher beträgt 9. Tabelle 5.1 gibt die berechneten Werte für beide Zahlen (5.3 und 9) an. Der Wert für $n_d = 9$ stimmt in sofern mit den theoretisch erwarteten Werten ($\mu_S = -0.0084$ und $\mu_L = -0.0014$) aus [144], [145] überein, wie diese Werte bis auf den Faktor 2 reproduziert werden. Keine Übereinstimmung ergibt sich jedoch für das Verhältnis $\frac{\mu_L}{\mu_S}$.

- bezüglich der XMCD-Messungen an der Ca_K -Kante in $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$:
 - Die oben angewendeten Summenregeln sind an dieser Kante nicht anwendbar. Damit ist lediglich eine qualitative Bewertung möglich: ein kleines aber endliches magnetisches Moment an der Ca_K -Kante existiert.
 - Der Energiebereich der Ca_L -Kanten ist experimentell nicht zugänglich, sonst könnte das Moment in Spin- und Bahndrehimpulsbeiträge aufgeteilt werden.

Diese Erkenntnisse sollen nun im Folgenden mit den bisherigen Betrachtungsweisen in Einklang gebracht werden. Majewski *et al.* [81], [82] und Sikora *et al.* [126] schlagen einen Zusammenhang

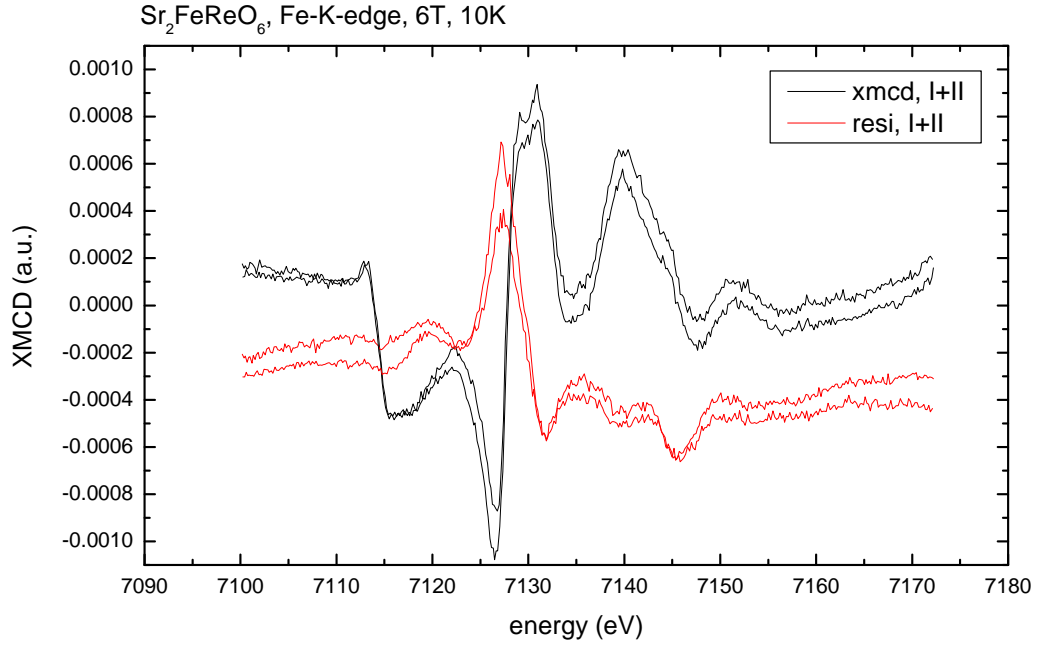


Abbildung 5.8: XMCD-Signal (Fe_K -Kante) von $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ ($T = 10 \text{ K}$, $H = 6 \text{ T}$).

zwischen Curie-Temperatur T_C (s. Gl. 2.133) und dem am nichtmagnetischen Atom induzierten magnetischen Moment in magnetischen Doppelperowskiten $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ vor. A ist ein Erdalkalimetall und B bzw. B' sind magnetische bzw. nichtmagnetische Übergangsmetalle. Das Modell, das die Entstehung einer ferrimagnetischen Ordnung in diesen Doppelperowskiten beschreibt, ist in Kapitel 2.5 erläutert. Demnach steigt die Curie-Temperatur mit größer werdendem induziertem Moment. Außerdem erklären Philipp *et al.* [105] einen möglichen Zusammenhang zwischen einer hohen Curie-Temperatur und einer Abweichung des Toleranzfaktors t (s. Gl. 2.135) von 1, d.h. einer Abweichung der Struktur von einer exakten Kristallstruktur, deren Einheitszelle aus zwei nebeneinander gelegenen kubischen Zellen besteht (s. Abb. 2.11)².

Die in dieser Arbeit behandelte Gruppen von Verbindungen A_2FeReO_6 ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) bilden die einzige Ausnahme zuletzt genannter Regel. Tabelle 5.2 stellt Toleranzfaktor und Curie-Temperatur gegenüber. Man sieht, dass $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ die höchste Curie-Temperatur ($T_C = 540 \text{ K}$) besitzt, während der Toleranzfaktor um 5.7 % von eins abweicht. $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ weist die geringste Abweichung im Toleranzfaktor auf; $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ weist wie $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ eine Abweichung von 5.7 % und die geringste Curie-Temperatur auf. Während die Ba- und die Sr-Verbindungen noch im Einklang mit einem *scaling-law* sind, weist die Ca basierte Doppelperowskitverbindung eine große Abweichung zu höheren Curie-Temperaturen auf.

²Genau genommen sind diese von $t = 1$ abweichenden Strukturen also lediglich „doppelperowskitähnliche“ Strukturen.

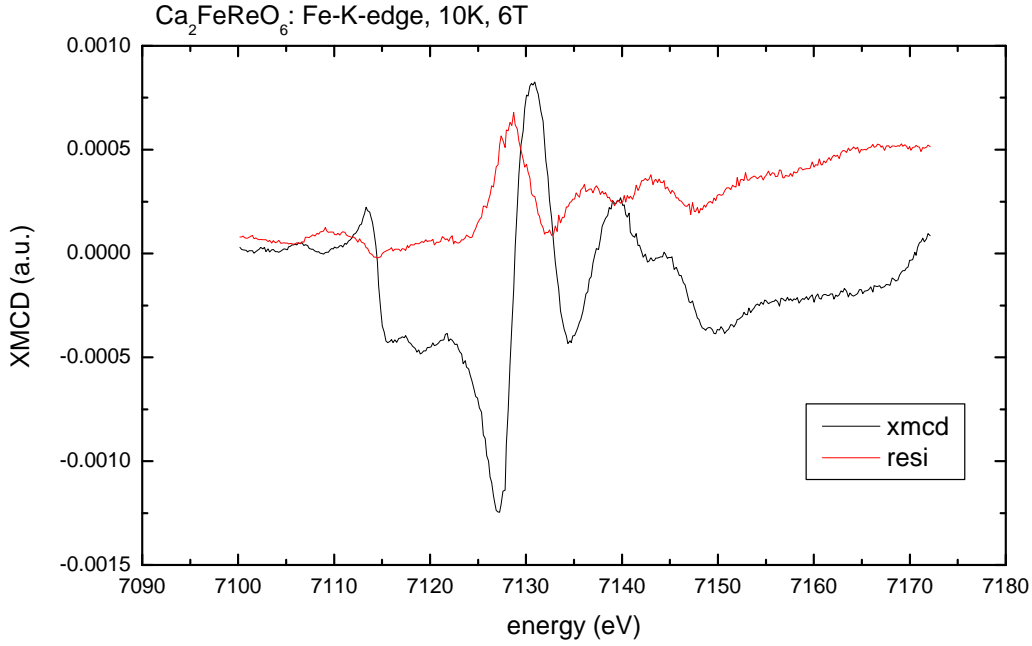


Abbildung 5.9: XMCD-Signal (Fe_K -Kante) von $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ ($T = 10 \text{ K}$, $H = 6 \text{ T}$).

Die diesem Teil der vorliegenden Arbeit zugrunde liegende Frage ist somit nahe gelegt: Wenn $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ bezüglich des Beziehung zwischen Toleranzfaktor t und Curie-Temperatur T_C ein besonderes Verhalten zeigt, wie sieht dann die Beziehung zwischen T_C und den induzierten Momenten am Re-Atom aus?

Es zeigt sich, dass die Curie-Temperatur *nicht* einheitlich auf die am Re-Atom induzierten magnetischen Momente zurückgeführt werden kann: Die hohe Curie-Temperatur von $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ kann *nicht* auf die Summe $\mu_S + \mu_L$ des beiden Spin- bzw. Bahndrehimpulsmomente zurückgeführt werden. Tabelle 5.2 fasst die Größen Toleranzfaktor, Curie-Temperatur sowie das Spin- und das Bahndrehimpulsmoment und deren Summe bzw. Quotient zusammen.

Beide Einzelmomente haben entsprechend der dritten Hund'schen Regel unterschiedliches Vorzeichen; das Spinmoment ist vom Betrag her ca. drei mal größer als das induzierte Bahndrehimpulsmoment. Das Gesamtmoment der Sr-Verbindung ist ca. 30 % größer als das der Ba-Verbindung, während ihre T_C ca. 23 % größer ist. $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ weist konträr zur erhöhten Curie-Temperatur ein verringertes Gesamtmoment am Re-Atom auf. Der relative Beitrag des Spinmoments ist bei $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ und $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ in etwa gleich; bei $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ jedoch erhöht.

Es stellt sich auch die Frage, wie die drei Verbindungen überhaupt zu einem Bahndrehimpulsmoment am Re-Atom kommen können, schließlich sollte die oktaedrische Koordination dieses Atoms analog wie in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ auch bei tetragonaler oder monokliner Verzerrung ein

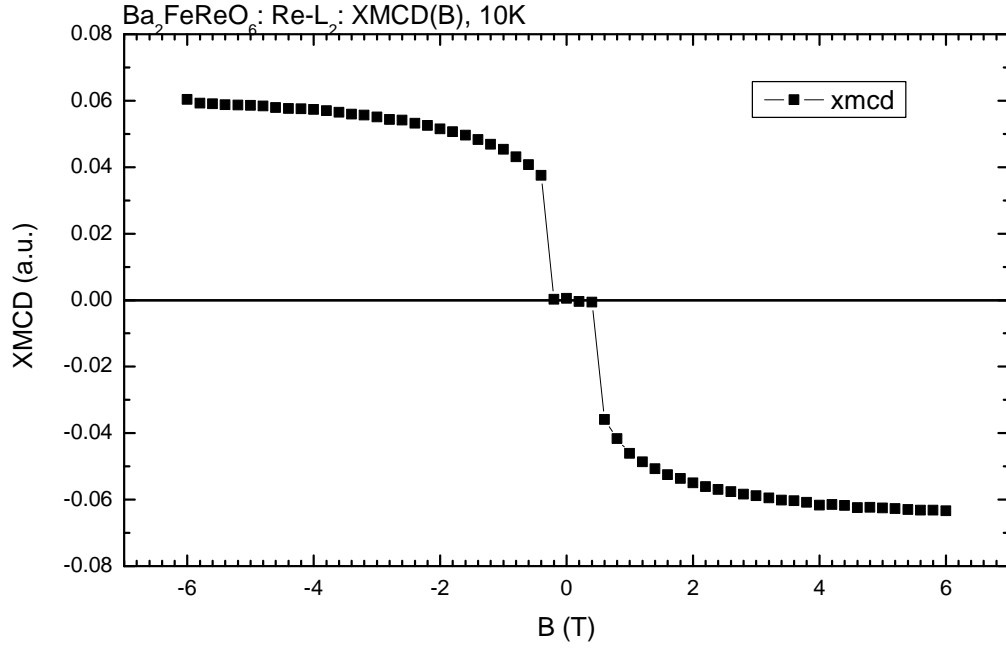


Abbildung 5.10: Magnetfeldabhängigkeit des XMCD-Signals von Ba₂FeReO₆ (Re-L₂-Kante, $T = 10$ K).

Auslöschen (Quenchen) dieses Moments bewirken. In [124] ist gezeigt, dass das vorhandene Moment eine Folge der sich bei schweren Atomen gravierend bemerkbar machenden Spin-Bahn-Kopplung ist.

Eine mögliche Ursache könnte in der Größe der Ionenradien von Ca²⁺ (1.48 Å („Kristall-Radius“) bzw. 1.34 Å („effektiver Ionenradius“), Sr²⁺ (1.48 Å („Kristall-Radius“) bzw. 1.44 Å („effektiver Ionenradius“) und Ba²⁺ (1.75 Å („Kristall-Radius“) bzw. 1.61 Å („effektiver Ionenradius“) (alle 12-fach koordiniert) nach [125] liegen. *Ca hat also den kleinsten Ionenradius.* Damit wäre der Überlapp der Fe- und Re-Orbitale am größten und damit ist auch der oben beschriebene Effekt beeinflusst.

In der Tat zeigen Serrate *et al.*, im Fall der Doppelperowskit-Verbindungen Sr₂FeReO₆, Ca_{0.5}Sr_{1.5}FeReO₆, Ca₁Sr₁FeReO₆, Ca_{1.5}Sr_{0.5}FeReO₆ und Ca₂FeReO₆, dass die Curie-Temperatur in etwa linear durch zunehmendes Ersetzen von Sr durch Ca ansteigt. Ebenso linear steigt sie bei Ba₂FeReO₆, Sr_{0.5}Ba_{1.5}FeReO₆, Sr₁Ba₁FeReO₆, Sr_{1.5}Ba_{0.5}FeReO₆ und Sr₂FeReO₆, wenn Ba durch Sr ersetzt wird. Dann allerdings mit geringerer Steigung.

Weitere, in Frage kommenden Erklärungen für das anormale T_C-Verhalten von Ca₂FeReO₆ betreffen die Art der Fe-O-Re Hybridisierung, also das Art, wie Sauerstoffatome an der magnetischen Fe-Re-Wechselwirkung beteiligt sind. In der Regel wird davon ausgegangen, dass es

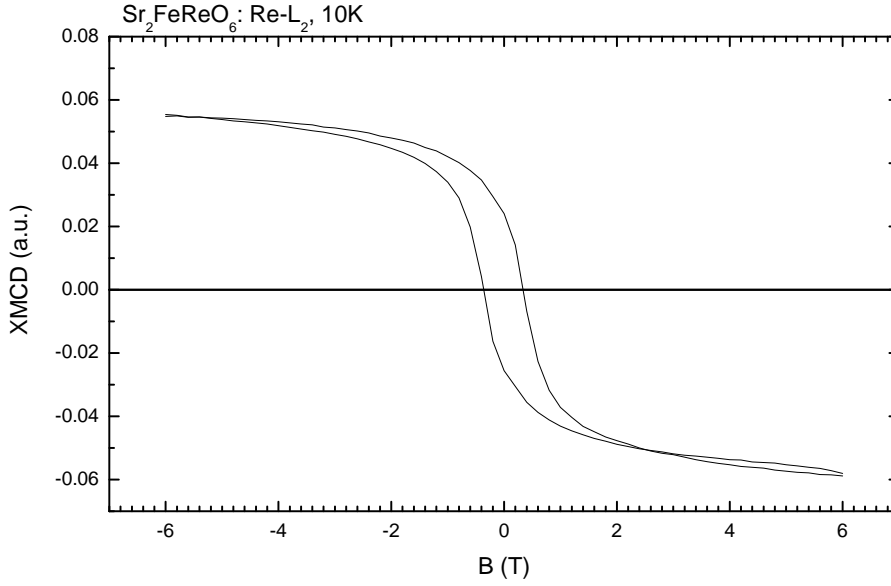


Abbildung 5.11: Hysterese des XMCD-Signals (Re_{L_2} -Kante) von $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ ($T = 10 \text{ K}$).

sich um eine d-p-d π -Hybridisierung (zwischen den d-Orbitalen der Fe/Re Atome, vermittelt über die p-Orbitale des O) handelt. Eine solche Wechselwirkung würde durch „Knicken“ der Fe-O-Re Bindung vermindert. Jedoch zeigen Berechnungen [150], dass $\text{Fe}(e_g)\text{-O}(2p_\sigma)\text{-Re}(e_g)$ (d-p-d σ -Hybridisierung) eine solche Wechselwirkung beim Knicken stabilisieren könnten.

Bei Effekten, die die Elektronen eines Festkörpers betreffen, dürfen die Transporteigenschaften nicht unberücksichtigt bleiben. So bleibt festzustellen, dass $\text{Ca}_2\text{FeReO}_2$ bei tiefen Temperaturen ($100 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$) einen Metall-Isolator-Übergang durchläuft. D.h. bei tieferen Temperaturen elektrisch isolierend ist, während $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ und $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ im Gegensatz dazu auch bei tiefen Temperaturen metallisches Verhalten zeigen [54]. Dieser Übergang wird einer starken elektronischen Wechselwirkung am Re Ion aufgrund einer starken Coulomb-Abstoßung der Rhenium Elektronen und der Eisen Elektronen (Das effektive Potenzial betrüge ca. 4 eV) zugesprochen. Diese Begründung würde allerdings ein Widerspruch zur beobachteten hohen Curie-Temperatur darstellen. In Bezug auf die Transporteigenschaften existiert die Ansicht, dass eine geringere Füllung des Leitungsbandes einer hohen Curie-Temperatur zuträglich ist [18] (und damit ein geringerer Überlapp der beteiligten Orbitale einhergeht), während auf der anderen Seite zumindest für FeMo-Verbindungen [94] und für CrW-Verbindungen [33] ein volleres Band eine Erhöhung der Curie-Temperatur bewirkt, was im Einklang mit dem oben genannten Modell ist. Dass eine hohe Curie-Temperatur also nicht unbedingt (zumin-

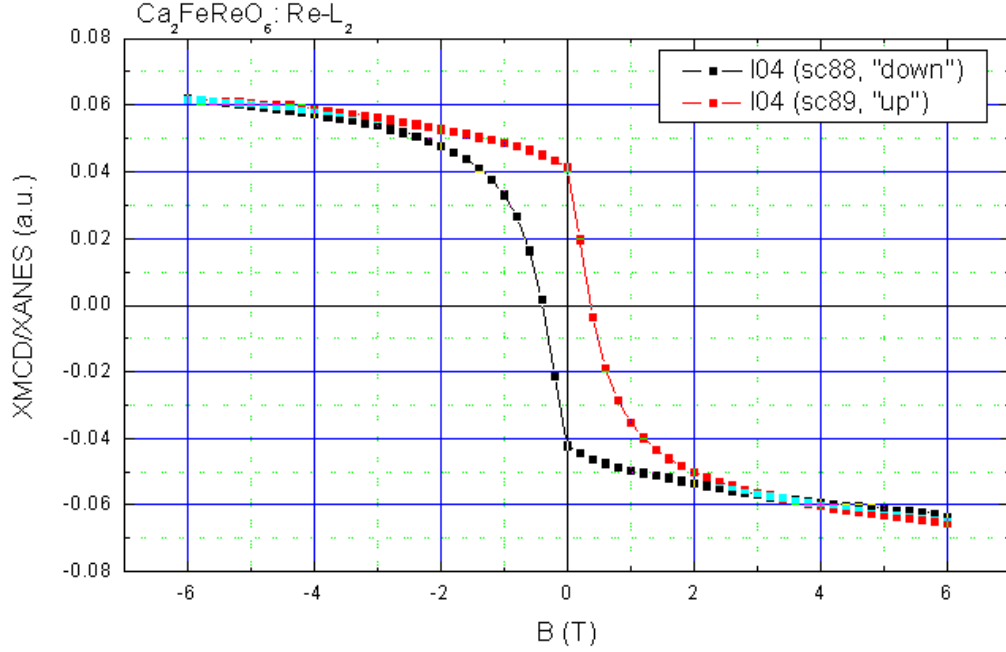


Abbildung 5.12: Hysteresis des XMCD-Signals (Re-L_2 -Kante) von $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ ($T = 10 \text{ K}$) (vgl. Abb. 5.21).

dest nicht direkt) mit einem isolierenden Zustand bei tiefen Temperaturen und dem Grad der Bandfüllung zusammenhängen muss, sieht man auch am Beispiel von $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$ (XMCD-Messung der $\text{Os}_{\text{L}_{2,3}}$ -Kanten in Abb. 5.13). Sowohl $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$ als auch $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ sind bei tiefen Temperaturen isolierend und haben eine hohe Curie-Temperatur. Jedoch ist das Os 5d t_{2g} -Band vollständig gefüllt (deshalb das isolierende Verhalten), während bei $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ die Verzerrung der Gitterstruktur den isolierenden Zustand begründet.

Wie in den Figuren 5.7, 5.7 und 5.7 zweifelsfrei gezeigt ist, existiert auch ein magnetisches Gesamtmoment (dieses kann mangels anwendbarer Summenregeln nicht in die Spin- und Bahnmomentbeiträge aufgeschlüsselt werden) an den K-Orbitalen der AFRO Eisenatome. Abschließend lassen die gezeigten Daten bloß den Schluss zu, dass die relativ einfachen, bisher genannten Beziehungen eine vollständige Beschreibung von Magnetismus in diesen Doppelperowskiten nicht oder nur näherungsweise leisten können. Weitere Mechanismen oder Kopplungen dazwischen scheinen noch verborgen zu sein.

In Abb. 5.10 ist die Magnetfeldabhängigkeit des XMCD-Signals der Re-L_2 -Kante von $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ zwischen -6 T und $+6 \text{ T}$ bei 10 K gezeigt. Aus Zeitgründen wurde keine geschlossene Hystereseschleife aufgenommen. Die Messung zeigt aber eindeutig einen erwartungsgemäßen Verlauf der Kurve für Ferromagneten. Die Messpunkte in der Nähe des Nulldurchgangs sind auf Pro-

bleme beim Umschalten des (schon älteren) Elektromagneten (einer supraleitenden Spule) zurückzuführen.

Abb. 5.11 zeigt die Magnetfeldabhängigkeit des XMCD-Signals von $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ ebenfalls bei 10 Kelvin. Das Magnetfeld wurde in einer Hystereseschleife (ohne die Neukurve) zwischen -6 bis +6 Tesla variiert. Das XMCD-Signal wurde an der Re_{L_2} -Kante gemessen. Der erste Zweig wurde bei sinkendem Feld aufgenommen; der zweite beim wieder Hochfahren des Felds. Beim zweimaligen Umpolen der Spule, also beim Nulldurchgang des externen Felds, verläuft die XMCD-Kurve (im Vergleich zu Abb. 5.10) stetig (und differenzierbar). Die Sättigung tritt bei etwa 6 Tesla noch nicht ein; die Steigung der Kurven sind noch deutlich von Null verschieden. Die Sättigungsmagnetisierung ist in dieser Messkurve nicht erkennbar, da das XMCD-Signal in willkürlichen Einheiten angegeben ist. Die Koerzitivfeldstärke beträgt etwa 0.2 Tesla.

Abb. 5.12 zeigt die Magnetfeldabhängigkeit des XMCD-Signals der Re_{L_2} -Kante (bei 10 Kelvin) von $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$. Beim Nulldurchgang des Felds ist ein „Knick“ der XMCD-Kurve zu beobachten. Dieser ist bei tiefen Temperaturen auch in der Magnetisierungsmessung (Abb. 5.21 zeigt die Magnetisierungsmessung von $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ bei 10 Kelvin) zu erkennen, also kein Artefakt. Allerdings nur bei tiefen Temperaturen. Bei höheren Temperaturen verschwindet er; das magnetische Verhalten ändert sich qualitativ (vgl. Kap. 5.5). Das XMCD-Signal scheint im Vergleich zu Abb. 5.11 bei starken Feldern ähnlich langsam einer Sättigung entgegenzugehen. Auch die Koerzitivfeldstärke liegt bei etwa 0.2 Tesla.

Quelle	Verbindung	μ_L [μ_{Bohr} / F. E.]	μ_S [μ_{Bohr} / F. E.]	$ \mu_L/\mu_S $
Exp.	$\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$	0.149	-0.555	0.268
	$\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$	0.212	-0.735	0.288
	$\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$	0.158	-0.472	0.335
	$\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ [82]	0.25	-0.68	0.368
	$\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$	-0.00230	0.00807	0.285
	$\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$ (80 K)	-0.00265	0.0135	0.170
Theorie	$\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$	0.19	-0.65	0.292
	$\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$	0.15	-0.68	0.221
	$\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ [44]	0.23	-0.85	0.271
	$\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ [144]	0.18	-0.85	0.212

Tabelle 5.3: Gemessene μ_S und μ_L von Re in A_2FeReO_6 in Bohr-Magnetonen pro Formeleinheit ($n_{\text{holes}} \approx 5.3$) im Vergleich mit berechneten Werten (mit Spin-Bahn-Kopplung) [144], [145].

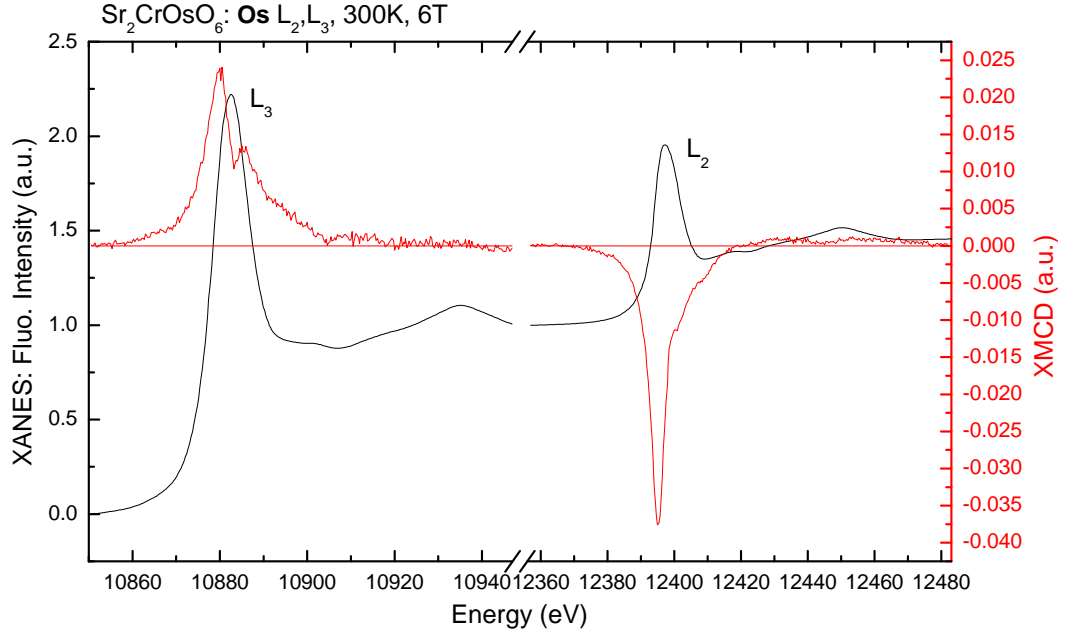


Abbildung 5.13: XANES und XMCD-Signal ($\text{Os}_{\text{L}_{2,3}}$ -Kanten) von $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$ ($T = 300 \text{ K}$, $H = 6 \text{ T}$).

5.4.2 $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$, $\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$, $\text{Sr}_2\text{CoTaO}_6$, $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$

Als Ergänzung zum vorhergehenden Kapitel zeigen die Abbildungen 5.13-5.19 XMCD-Messungen von $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$, $\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$, $\text{Sr}_2\text{CoTaO}_6$ und $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$. Deren quantitative Ergebnisse sind auch in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Abb. 5.13 zeigt das XANES- und das XMCD-Spektrum von $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$, gemessen bei 300 K und 6 T an den $\text{Os}_{\text{L}_{2,3}}$ -Kanten. Das XMCD-Signal weist an der L_3 -Kante ein positives Vorzeichen und zwei Maxima auf. Das zweite Maxima hat etwa die Hälfte der Stärke des ersten, energetisch einige eV niedriger gelegenen. Im Vergleich dazu weist das Signal an der L_2 -Kante ein negatives Vorzeichen auf. Es existiert im Bereich der Absorptionskante nur ein Minimum. Dessen Betrag ist etwa 1.7 mal größer als der an der L_3 -Kante. Aus [74] ist bekannt, dass das $5d_{\text{t}_{2\text{g}}}$ -minority-spin-Band gefüllt ist. Damit nimmt die Verbindung unter den ferrimagnetischen Doppelperowskiten eine Sonderstellung ein.

Abb. 5.14 zeigt die Magnetfeldabhängigkeit des XMCD-Signals von $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$, allerdings bei Zimmertemperatur. Das Signal ist ca. zehn mal schwächer ausgeprägt als bei der Tieftemperaturmessung in Abb. 5.13. Der Einfluss von Rauschen scheint größer. Trotzdem ist der Verlauf qualitativ erkennbar. Die Koerzitivfeldstärke kann mit etwa einem Tesla angegeben werden.

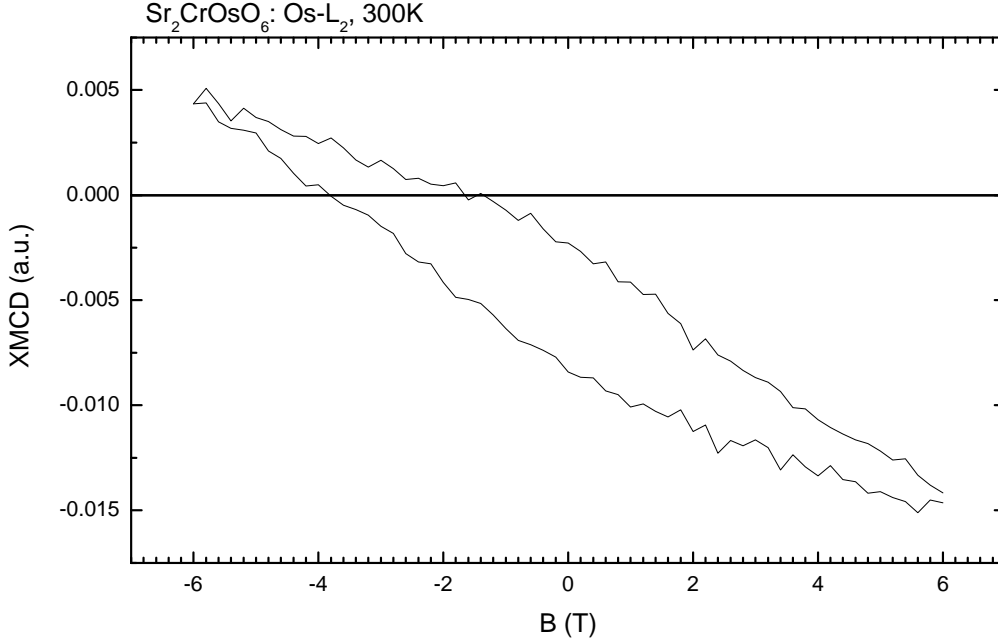


Abbildung 5.14: Hysterese des XMCD-Signals ($\text{Os}_{L_2'}$ -Kante) von $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$ ($T = 300 \text{ K}$).

Der Messbereich des verwendeten Magneten ($\pm 6 \text{ Tesla}$) reicht wiederum nicht aus, um die Sättigung zu erreichen.

Abb. 5.15 zeigt das XANES- und das XMCD-Spektrum von $\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$, gemessen bei 10 K und 6 T an den Re_{L_2,L_3} -Kanten. Die Messkurve zeigt einen positiven und einen negativen Ausschlag an der L_3 -Kante und einen positiven an der L_2 -Kante. Im Vergleich mit der XMCD-Messung an $\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$ zeigt sich, dass das Signal erstens schwächer ist, dass zweitens das über die Absorptionskante integrierte Signal sich durch positive und negative Beiträge teilweise aufhebt und, dass das Vorzeichen an der L_2 -Kante invertiert ist. Als Folge daraus sind die Beträge der errechneten magnetischen Momente um den Faktor 100 kleiner (aber im Rahmen der Messgenauigkeit deutlich von Null verschieden) und haben unterschiedliche Vorzeichen. Magnetisierungsmessungen [86] zeigen antiferromagnetisches Verhalten mit einer Néel-Temperatur von etwa 75 K. Das Ersetzen von (ferromagnetischem) Eisen durch Scandium ändert erwartungsgemäß das magnetische Verhalten substantiell. Ein Mechanismus, der in $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ für deutliches ferromagnetisches Verhalten (und solche Momente am Re-Ion) bewirkt, fehlt und somit ist das Vorhandensein an die Präsenz des Fe-Ions gekoppelt.

Dagegen zeigt Abb. 5.16 die gleiche Messung bei 80 Kelvin. Der Verlauf der XANES-Messung bleibt erhalten. Der der XMCD-Messung ändert sich deutlich beim Übergang zu höheren Temperaturen. An der L_3 -Kante scheint das Signal -7 mal so groß zu sein. An der L_2 -Kante scheint

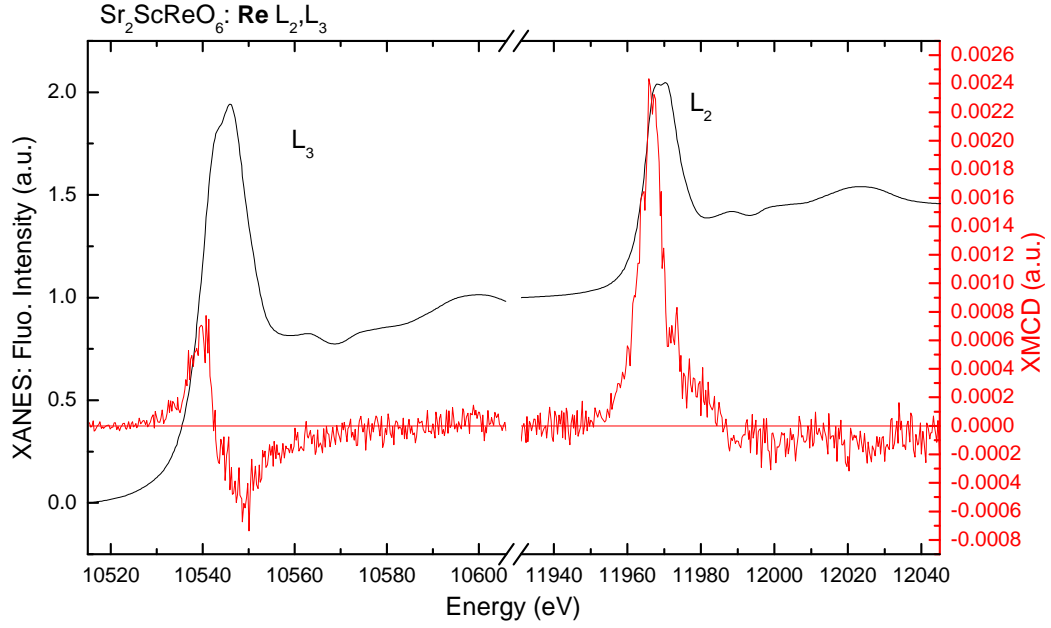


Abbildung 5.15: XANES und XMCD-Signal ($\text{Re}_{L_{2,3}}$ -Kanten) von $\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$ ($T = 10 \text{ K}$, $H = 6 \text{ T}$).

es 1.5 mal größer zu sein als das Signal bei 10 Kelvin. Entsprechend den Summenregeln ergibt sich im Wesentlichen ca. eine Verdopplung von μ_S , während sich μ_L nur um wenige Prozent ändert.

Abb. 5.17 zeigt das XANES- und das XMCD-Spektrum von $\text{Sr}_2\text{CoTaO}_6$, gemessen bei 10 K und 6 T an den $\text{Ta}_{L_{2,3}}$ -Kanten. Es fällt auf, dass im Absorptionssignal an beiden Kanten zwei Maxima ausgebildet sind. An der energetisch niedriger liegenden ist die Aufspaltung am deutlichsten zu beobachten. Die XMCD-Signale weisen an beiden Kanten positive und negative Bereiche auf. Entsprechend ist das integrierte Signal verringert. Dies muss sich natürlich auch quantitativ in kleinen Beträgen der Spin- und Bahndrehimpulsmomenten widerspiegeln.

Abb. 5.18 zeigt das XANES- und das XMCD-Spektrum von $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$, gemessen bei 10 K und 6 T an den $\text{Ir}_{L_{2,3}}$ -Kanten. Das XMCD-Signal weist an beiden L-Kanten unterschiedliche Vorzeichen auf (ein negatives an der L_3 - und ein positives an der L_2 -Kante) und bildet im Wesentlichen pro Kante ein Maximum aus. An der L_3 -Kante existiert noch ein kleiner aber deutlich erkennbarer Nebenpeak; an der L_2 -Kante lässt sich ein solcher erahnen. Gemäß den Summenregeln ist μ_S positiv und ca. -45 mal größer als μ_L .

Als Ergänzung zur vorhergehenden Abbildung zeigt Abb. 5.19 aufgenommene Rohdaten des XMCD-Signals an der L_3 -Kante bei 100 K. Fünf nacheinander aufgenommene Messungen

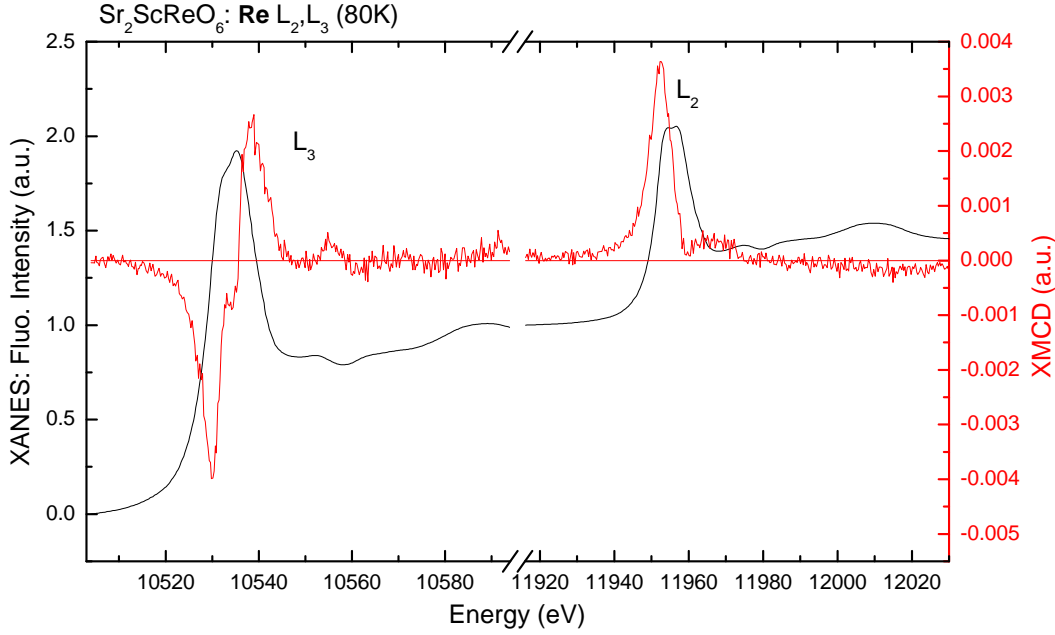


Abbildung 5.16: XANES und XMCD-Signal ($\text{Re}_{L_{2,3}}$ -Kanten) von $\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$ ($T = 80 \text{ K}$, $H = 6 \text{ T}$).

sind dargestellt. Bis auf die blaue Kurve (XP4) zeigen alle Kurven einen ähnlichen Verlauf, allerdings mit stark unterschiedlicher Ausprägung. Dies ist ein Zeichen dafür, dass ein Effekt an dieser Kante zweifelsfrei existiert, dass er aber wiederum betragsmäßig sehr klein ist. Besonders erwähnenswert ist die Messung deshalb, weil sie ein anderes Verhalten offenbart als bei 10 Kelvin. Demnach weist das XMCD-Signal an der Absorptionskante bei 100 K positive und negative Bereiche auf, während das Signal bei 10 K ausschließlich ein negatives Vorzeichen hat.

Folgende Anmerkungen scheinen außerdem nennenswert:

- Es existiert ein XMCD-Signal im „nichtmagnetischen“ $\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$ am Re Atom. Dies muss ein kleines aber endliches *intrinsisches* magnetisches Moment sein.
- Das magnetische Verhalten von Rhenium ist in $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ und in $\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$ bezüglich der Beträge, des Verlaufs und der Vorzeichen stark unterschiedlich. Gleiches gilt für μ_S und μ_L . Der Unterschied beider Verbindungen liegt darin, dass die eine statt Sc Fe erhält. Damit muss das Eisen für die Unterschiede verantwortlich sein.
- Beim Übergang von 10 K zu 80 K (bzw. zu 100 K) ändert sich der Verlauf der XMCD-Signale der Re $L_{2,3}$ -Kanten und der Ir L_3 -Kanten von $\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$ bzw. Sr_2CoIr_6 .

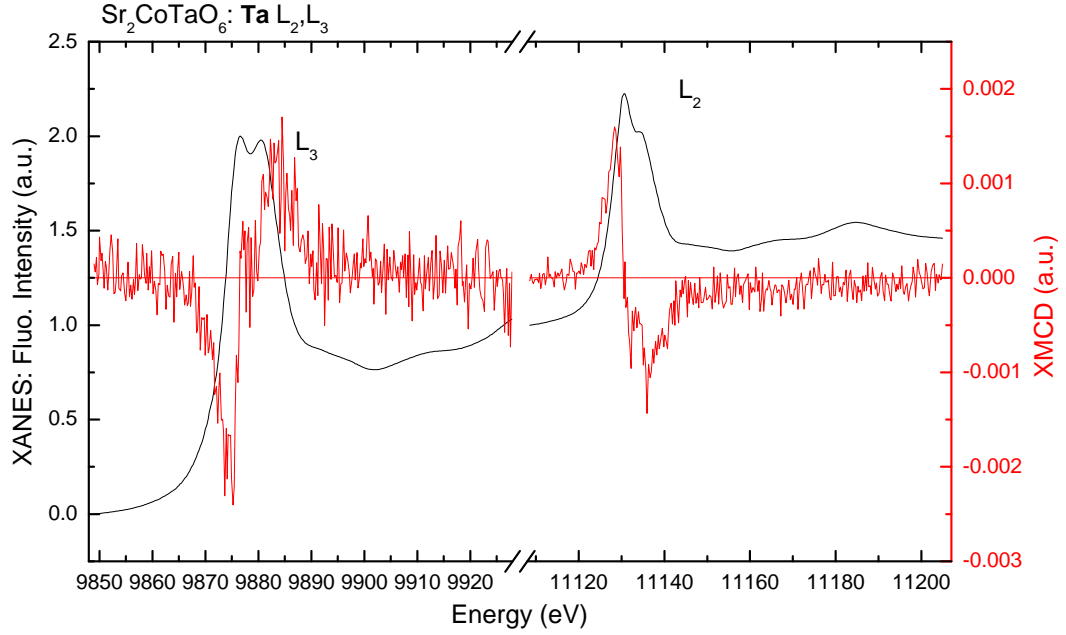


Abbildung 5.17: XANES und XMCD-Signal ($\text{Ta}_{L_{2,3}}$ -Kanten) von $\text{Sr}_2\text{CoTaO}_6$ ($T = 10\text{ K}$, $H = 6\text{ T}$).

Diese Punkte scheinen zu zeigen, dass es einen komplexeren Mechanismus geben muss, der für das Ausbilden von Magnetismus in diesen Materialien verantwortlich ist. Komplexer als die einfache Vorstellung, die gegenseitige geometrische Ausrichtung alleine beeinflusse die magnetischen Eigenschaften. Zusätzlich sind sie weitere Indizien, die das Modell einer durch erhöhte kinetische Energie bewirkten Austauschwechselwirkung [105] stützen.

Zum Vergleich mit der oben gezeigten Messung an $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$ gibt [74] eine Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften dieser Verbindung an. Darunter sind Neutronenbeugung ($\mu_{\text{gesamt}} = -0.1(2)\mu_B$, was gut mit der vorliegenden Messung übereinstimmt), Neutronenstreuung und eine Magnetisierungsmessung von $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$.

5.5 Magnetisierungsmessungen

Abb. 5.20 zeigt den Verlauf der Magnetisierungskurve (schwarz) von $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ bei einem externen Feld von 5 Tesla in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen der Siedetemperatur von Helium (4 Kelvin) und 700 Kelvin, der oberen Grenze des Ofeneinsatzes des MPMS [93]. Der Bereich zwischen 4 und 350 Kelvin wurde ohne Ofeneinsatz gemessen; der Bereich von 300 bis 700 Kelvin mit Ofeneinsatz. Die Intervalle überlappen sich also um 50 Kelvin. Gemäß

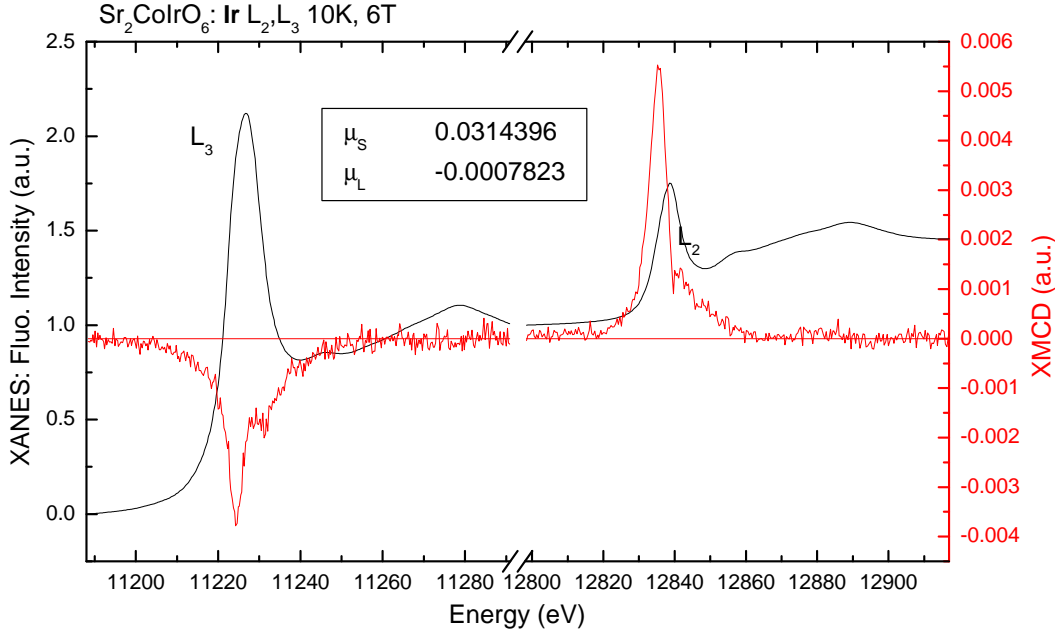


Abbildung 5.18: XANES und XMCD-Signal ($\text{Ir}_{L_{2,3}}$ -Kanten) von $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ ($T = 10 \text{ K}$, $H = 6 \text{ T}$).

den Rohdaten gibt es in diesem Bereich einen Offset beider Kurven. Dies ist wahrscheinlich auf veränderte Bedingungen (z.B. durch erhöhte thermische Isolation im Ofeneinsatz) beim Messen der Temperatur zurückzuführen. Entsprechend wurden die Temperaturwerte der Messpunkte der bei höheren Temperaturen gemessenen Teilkurve so verschoben, dass der Gesamtverlauf stetig ist. Die rote Kurve stellt den Temperaturverlauf der inversen magnetischen Suszeptibilität $\chi_{\text{mag}}(T)^{-1}$ dar. Die Curie-Temperatur lässt sich angeben als Wendepunkts-Temperatur der Magnetisierungskurve oder als diejenige Temperatur, bei der die inverse Suszeptibilität im Wesentlichen beginnt, ihre Steigung zu ändern. Besonders nützlich ist diese Kurve, weil man an ihr am einfachsten ferrimagnetisches Verhalten ausmachen kann. Die leichte Beugung (angedeutet durch den schwarzen Pfeil), also der konkave Verlauf (d.h. $(\chi_{\text{mag}}(T)^{-1})'' < 0$) der inversen Suszeptibilität ist ein Anzeichen für Ferrimagnetismus.

Abb. 5.21 [93] zeigt zwei Hysteresekurven von $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$, gemessen in μ_B pro Formeleinheit³ mit einem MPMS. Die rote Kurve zeigt die Magnetisierung bei 5 Kelvin, die violette Kurve bei 280 Kelvin. Der Verlauf unterscheidet sich dahingehend, wie die „Hoch“-Temperatur Kurve praktisch keine Hystereseeffekte aufweist und bei deutlich geringerem Feld einer geringeren Sättigung zustrebt. Die Tieftemperaturkurve dagegen zeigt ein analoges Verhalten zur XMCD-

³D.h. die integral in emu gemessene Magnetisierung wird durch die durch die Masse der Probe gegebene Zahl der Einheitszellen geteilt. Als Einheitszelle zählt diejenige einer *Doppelperowskit* Struktur. Dadurch lässt sich eine Beziehung zwischen der Magnetisierung und der Zahl der beteiligten Elektronen herstellen.

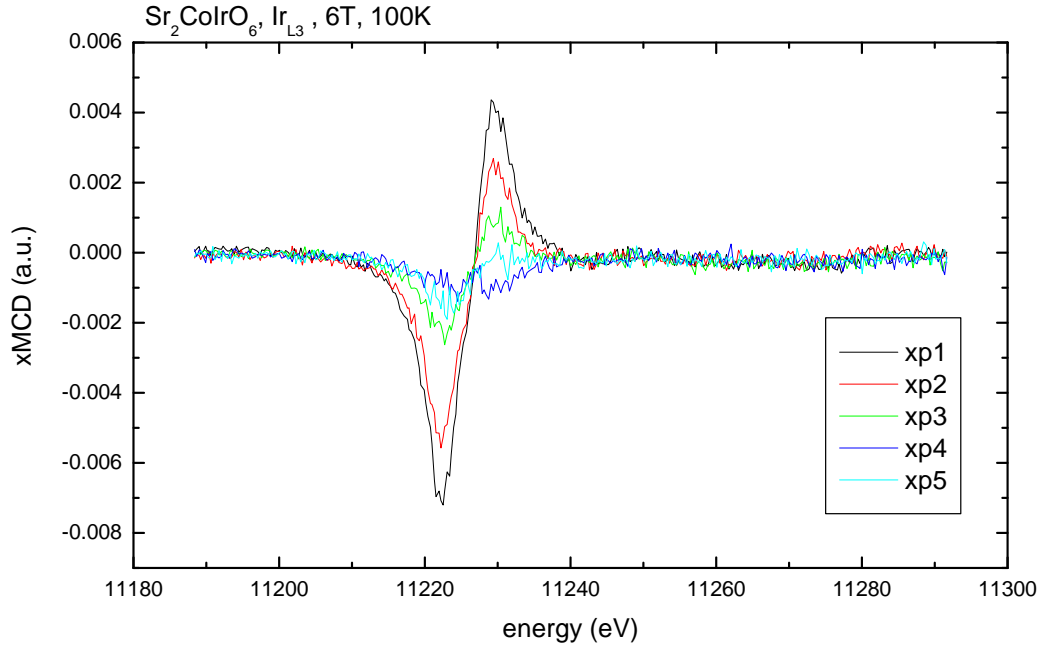


Abbildung 5.19: XMCD-Signale (Ir_{L_3} -Kante) von $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ ($T = 100 \text{ K}$), iterierte Messungen.

Messung in Abb. 5.12 der $\text{Re } L_2$ -Kante mit einer Koerzitivfeldstärke von etwa 0.2 Tesla und dem „kantigen“ Verlauf beim Umpolen des externen Felds. Der Vergleich von Abb. 5.12 mit Abb. 5.21 legt nahe, dass das magnetische Verhalten (sowohl in Abhängigkeit vom externen Feld, als auch von der Temperatur) von $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ in großen Zügen vom Magnetismus am Re Platz ausgeht. Denn die XMCD-Messung ist intrinsisch elementspezifisch und die Messung der Gesamtmagnetisierung (mittels MPMS) reproduziert diese Merkmale. Die qualitative Änderung der Hysteresekurve beim Übergang zwischen hohen und tiefen Temperaturen ist darauf zurückzuführen, dass bei tiefen Temperaturen zwei magnetische Phasen parallel [24] vorliegen.

Vergleichbare Magnetisierungsmessungen sind in [26] zu finden. Die Daten der vorliegenden Arbeit zeigen eine gute Übereinstimmung. Insbesondere der „kantige“ Verlauf der Magnetisierungsmessung bei tiefen Temperaturen (5 Kelvin) wird entsprechend wiedergegeben. Die „Hoch“-temperaturmessung ist jedoch bei 100 Kelvin durchgeführt und weist noch eine höhere Koerzitivfeldstärke auf. Die Remanenzmagnetisierung liegt bei etwa $2 \mu_B$ pro Formeleinheit, während sie bei der an der TU-Darmstadt hergestellten Probe bei etwa $1.5 \mu_B$ pro Formeleinheit liegt. Die in [26] offenbarten Magnetisierungsmessungen an A_2FeReO_6 ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) reichen bis 32 Tesla. Sie zeigen, dass deren Sättigungsmagnetisierung bei 100 Kelvin bei geringfügig mehr als $3 \mu_B$ pro Formeleinheit liegt, diese nicht ganzzahlig ist und die entsprechenden Verbindungen somit möglicherweise nicht ein rein halbmetallisches Verhalten zeigen. Alternativ

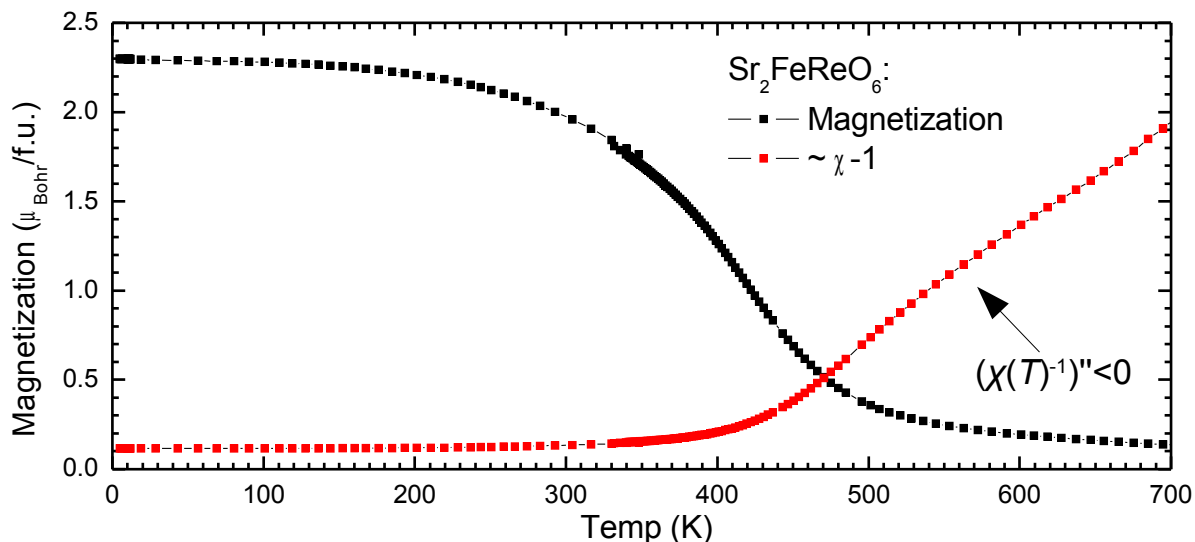


Abbildung 5.20: Temperaturabhängige Magnetisierung (aus [93]) und inverse Suszeptibilität von $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$. Charakteristisches Merkmal von Ferrimagneten ist der konkave Verlauf der inversen Suszeptibilität.

könnte eine Abweichung vom zu erwartenden Wert 3 durch Antisite-Defekte - also Stellen, an denen die Ionen der Sorten B und B' vertauscht sind - hervorgerufen werden. Deren Anzahl kann durch entsprechende Strukturbestimmungsmessungen jedoch als nicht relevant angesehen werden ($< 5\%$).

5.6 Fazit & Ausblick

- Neben XMCD-Messungen an $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$, $\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$, $\text{Sr}_2\text{CoTaO}_6$, $\text{Sr}_2\text{CoIrO}_6$ wurden XMCD-Messungen - insbesondere an den $\text{Re}_{L_{2,3}}$ -Kanten zur Aufschlüsselung des element-spezifischen magnetischen Moments in Spin- und Bahnmoment - an den Doppelperowskit-Verbindungen A_2FeReO_6 ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) durchgeführt.
- Diese (halbmetallischen) Verbindungen stellen eine Besonderheit unter den spinpolarisierten Doppelperowskiten mit hoher Curie-Temperatur T_C dar, wie sie weder dem üblichen „Scaling-law“ zwischen T_C und dem Toleranzfaktor t noch dem üblichen, dokumentierten Verhalten zwischen T_C und dem lokalen Spinnmoment am „nichtmagnetischen“ Ion (Re) folgen.
- Vergleichsmessungen an den Fe_K -Kanten zeigen, dass auch diese Orbitale, wenn auch nur schwach, an der Ausbildung magnetischer Eigenschaften partizipieren. Dass die beobachteten Eigenschaften stark abgeschwächt werden, wenn Eisen durch Scandium ersetzt wird, legt die Vermutung sehr nahe, dass entsprechende Mechanismen an die Präsenz

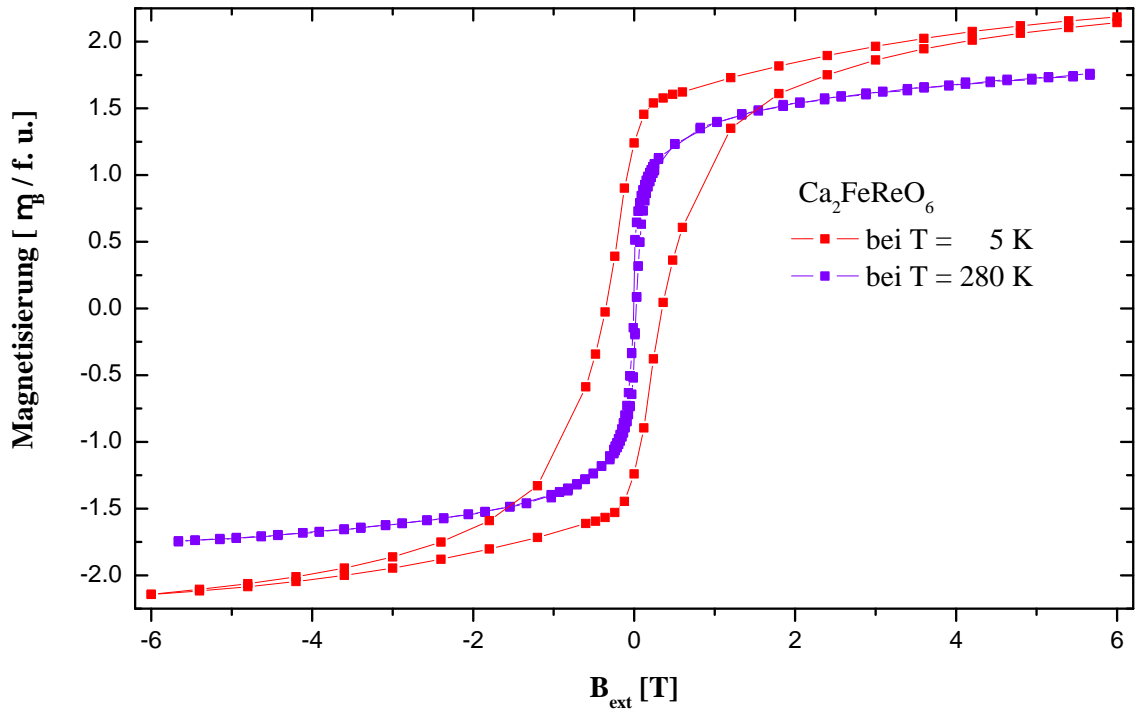


Abbildung 5.21: Hysterese von $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ bei $T = 5 \text{ K}$ und bei $T = 280 \text{ K}$ (aus [93]).

ferromagnetischer Atome gebunden sind.

- Nichtsdestotrotz zeigt die Messung an $\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$ (bei der Sc^{3+} in $3d^0$ Konfiguration vorliegt), dass ein kleines aber endliches *intrinsisches* magnetisches Moment am Re-Ion vorhanden ist.
- Weiterhin wird bestätigt, dass T_C in diesen Verbindungen in etwa linear vom Ionenradius des Erdalkalimetalls abhängt.
- Erstmals wurde das XMCD-Signal der bisher unzugänglichen Ca_K -Kante in $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ gemessen. Dieses ist in etwa halb so groß wie das intrinsische Re-Moment in $\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$.

Weiterführende Maßnahmen zur Klärung der Physik der behandelten Doppelperowskite - insbesondere von $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ - könnten darin bestehen, die experimentellen Daten durch Berechnungen und Simulationen zu reproduzieren. Vor allem unterschiedliche Spin- bzw. Bahnmoment Wechselwirkungen mehrerer Orbitale / Atome scheinen in Betracht gezogen werden zu müssen. Solche Berechnungen müssten das intrinsische Re-Moment in $\text{Sr}_2\text{ScReO}_6$, sowie das Ca_K -Moment berücksichtigen. Sie könnten dann mit den Ergebnissen zukünftiger Messungen an ähnlichen Systemen verglichen werden. Die Erweiterung der Reihe Ba, Sr, Ca durch Mg scheint interessant, da hier ein anderer Kationendurchmesser und damit auch ein anderer To-

leranzfaktor vorliegen würde. Eine Voraussetzung wäre, diese Doppelperowskit-Verbindung in guter Qualität zu synthetisieren.

6 Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die mich bei dieser Arbeit unterstützten und mir mit kompetenter Hilfe und wertvollen Ressourcen zur Seite standen.

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Lambert Alff für die Möglichkeit, in seiner Gruppe zu arbeiten, und für seine Unterstützung. Insbesondere für die richtigen Impulse, um die Arbeit bestmöglich in eine richtige Richtung zu leiten.

Special *THANK YOU* goes to Dr. Jose Kurian who always was present with sophisticated hints and knowledge. He often demonstrated that for many apparent difficult problems simple solutions exist.

Weiterhin gilt mein Dank der Supraleiter-Gruppe der Basic Research Labs von NTT in Atsugi (Japan): Michio Naito, Hiroyuki Shibata, Shin Ichi Karimoto, Hideki Yamamoto, Akio Tsukada und speziell Masumi Noda (der auf einigen Radl-Touren auf mich Acht gegeben hat).

Außerdem sei Yoshiharu Krockenberger (Master of T_c) und Philipp Komissinskiy gedankt.

Essentiell für die kompetente Durchführung und Auswertung der Röntgenabsorptions- bzw. μ SR Messungen waren Fabrice Wilhelm (ESRF) und Hubertus Lütken (PSI). Ohne sie wären solche Experimente nicht möglich gewesen. Danke!

Mein Dank gilt natürlich auch denjenigen Helfern, die mit tatkräftiger Unterstützung von Seiten der Laborausstattung mitgeholfen haben: unserem Techniker Jürgen Schreeck und Jochen Korzer stellvertretend für die Belegschaft der Werkstatt.

Außerdem sei Stefan Calutu gedankt für die komplexe Lab-View Programmierung und Stefan Riesner und Thomas Beppler stellvertretend für die Firma LOT, die ihr MPMS zur Verfügung gestellt hat.

Danke auch an meine Eltern Christiane und Alfred für ihre ständig abrufbare Unterstützung. Und last but not least: Camellia sinensis für ihre belebende Wirkung nach einem heissen Aufguss.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Abanov und A. V. Chubukov *Phys. Rev. B* **61**, 14 (2000)
- [2] B. K. Agarval und L. P. Verma *J. Phys. C.: Solid St. Phys.* **3**, 535 (1970)
- [3] S. Alam, A. T. M. N. Islam, I. Tanaka, P. Badica, H. Oyanagi, H. Kanagawa, M. O. Rahman, T. Yanagisawa *Physica C* **378-381**, 78 (2002)
- [4] M. Altarelli *Phys. Rev. B* **47**, 597 (1993)
- [5] E. Arrigoni, G. Strinati und C. Castellani *Phys. Rev. B* **41**, 4838 (1990)
- [6] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friedrich und J. Chazelas *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988)
- [7] J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer *Physical Review* **108**, 1175 (1957)
- [8] G. Baskaran, Z. Zou und P. W. Anderson *Solid State Commun.* **63**, 973 (1987)
- [9] D. N. Basov und T. Timusk *Rev. Mod. Phys.* **77**, 721 (2005)
- [10] E. Beaurepaire, F. Scheurer, G. Krill, J.-P. Kappler *Lecture Notes in Physics; Vol 565 (Magnetism and Synchrotron Radiation)* Springer Verlag (2001)
- [11] J. G. Bednorz und K. A. Müller *Z. Phys. B: Condensed Matter* **64**, 189 (1986)
- [12] M. Besse *et al.* *Europhys. Lett.* **60**, 608 (2002)
- [13] H. A. Bethe und E. E. Salpeter *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms* Plenum, New York (1977)
- [14] G. Binasch, P. Grünberg und F. Saurenbach *Phys. Rev. B* **39**, 4828-4830 (1989)
- [15] G. Blumberg, A. Koitsch, A. Gozar, B. S. Dennis, C. A. Kendziora, P. Fournier und R. L. Greene *Phys. Rev. Lett.* **88**, 107002 (2002)
- [16] M. Brinkmann, T. Rex, H. Bach und K. Westerhold *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4927 (1995)
- [17] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli und Xindong Wang *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993)
- [18] A. Chattopadhyay und A. J. Mills *Phys. Rev. B* **41**, 24424 (2001)
- [19] T. R. Chien, Z. Z. Wang und N. P. Ong *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2088 (1991)
- [20] J. Choisnet *Solid State Chem.* **147**, 379 (1999)

- [21] CrySTec Kristalltechnologie *www.crystec.de* (2007)
- [22] J. H. de Boer und E. J. W. Verway *Proc. Phys. Soc. London, Sect A* **49**, 59 (1937)
- [23] P. G. DeGennes *Superconductivity in Metals and Alloys* W. A. Benjamin, New York (1966)
- [24] J. M. De Teresa, D. Serrate, J. Blasco, M. R. Ibarra und L. Morellon *Phys. Rev. B* **69**, 14401 (2004)
- [25] J. M. De Teresa, D. Serrate, C. Ritter, J. Blasco, M. R. Ibarra, L. Morellon und W. Tokarz *Phys. Rev. B* **71**, 092408 (2005)
- [26] J. M. De Teresa, J. M. Michalik, J. Blasco, P. A. Algarabel, C. Kapusta, U. Zeitler und M. R. Ibarra *Appl. Phys. Lett.* **90**, 252514 (2007)
- [27] Z. Fang, K. Terakura und J. Kanamori *Phys. Rev. B* **63**, 180407(R) (2001)
- [28] J. Fink, N. Nücker, H. Romberg und J. C. Fuggle *IBM J. Res. Dev.* (1989)
- [29] T. Fließbach *Statistische Physik - Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV, 3. Auflage* Spektrum Akademischer Verlag (1999)
- [30] N. A. Fortune, K. Murata, M. Ishibashi, Y. Yokoyama und Y. Nishihara *Phys. Rev. B* **43**, 12930 (1991)
- [31] M. Fujita, T. Kubo, S. Kuroshima, T. Uefuji, K. Kawashima, K. Yamada, I. Watanabe und K. Nagamine *Phys. Rev. B* **67**, 014514 (2003)
- [32] FullProf.2k *http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html* (Version 4.00, Mai 2007)
- [33] S. Geprägs, P. Majewski, R. Gross, C. Ritter und L. Alff *J. Appl. Phys.* **99**, 08J102 (2005)
- [34] V. L. Ginzburg und L. D. Landau *Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz.* **20**, 1064 (1950)
- [35] K. Gödel *Monatshefte für Mathematik und Physik* **38**, 173 (1931)
- [36] E. Granado, Q. Huang, J. W. Lynn, J. Gopalakrishnan, R. L. Greene und K. Ramesha *Phys. Rev. B* **66**, 064409 (2002)
- [37] D. E. Groom et al. und K. S. Babu et al. *Particle Physics Booklet* CERN Scientific Information Service, CH-1211 Geneva 23 (2000)
- [38] Europäische Patentschrift 0 346 817 B1; Erfinder: P. Grünberg (Anmeldung 1989)
- [39] Europäische Patentanmeldung 0 442 407 A1; Erfinder: P. Grünberg, R. Schreiber, M. Vohl (Anmeldung 1991)
- [40] Europäische Patentschrift 0 572 465 B1; Erfinder: A. Hubert, P. Grünberg (Anmeldung 1992)

-
- [41] B. L. Henke, E. M. Gullikson und J. C. Davis *At. Data Nucl. Data Tables* **54**, 181-342 (1993)
- [42] J. Herrero-Martín, J. García, G. Subías, J. Blasco und M. C. Sánchez *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 4963 (2005)
- [43] J. S. Higgins, Y. Dagan, M. C. Barr, B. D. Weaver und R. L. Greene *Phys. Rev. B* **73**, 104510 (2006)
- [44] H. T. Jeng und G. Y. Guo *Phys. Rev. B* **67**, 094438 (2003)
- [45] Y. Y. Hsu, B. N. Lin, J. F. Lee, L. Y. Jang und H. C. Ku *Journal of Low Temperature Physics* **131**, 343 (2003)
- [46] J. Hubbard *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **276**, 238 (1963)
- [47] S. Hufner, P. Steiner, M. Weirich und R. Courths *Z. Phys. B: Condensed Matter* **85**, 43 (1991)
- [48] I. Ichinose, T. Matsui, M. Onoda *Phys. Rev. B* **64**, 104516 (2001)
- [49] B. Ravel ATHENA User's Guide <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/> (Version 1.3, 2007)
- [50] IFEFFIT <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/> (Version 1.2.10, 2007)
- [51] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998)
- [52] Y. Imai et al. *Physica C* article in press, science direct (2007)
- [53] Europäische Patentanmeldung EP 1 681 688 A2; Erfinder: M. Iwakuma, A. Tomioka, M. Kono, H. Fuji, K. Suzuki, T. Izumi, Y. Shiohara, H. Hayashi (Anmeldung 2006)
- [54] H. Iwasawa, T. Saitoh, Y. Yamashita, D. Ishii, H. Kato, N. Hamada, Y. Tokura und D. D. Sarma *Phys. Rev. B* **71**, 075106 (2005)
- [55] J. D. Jackson *Klassische Elektrodynamik* Walter de Gruyter · Berlin · New York (1981)
- [56] H. T. Jeng und G. Y. Guo *Phys. Rev. B* **67**, 094438 (2003)
- [57] T. Jo *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 1814 (1993)
- [58] G. M. Kalvius *Physik IV: Physik der Atome, Moleküle und Kerne; Wärmestatistik - 5. Auflage* Oldenburg Verlag (1999)
- [59] J. Kanamori und K. Terakura *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1433 (2001)
- [60] H. J. Kang, P. Dai, B. J. Campbell, P. J. Chupas, S. Rosenkranz, P. L. Lee, Q. Huang, S. Li, S. Komiya und Y. Ando *Nat. Mater.* **6**, 224 (2007)
- [61] H. Kato, T. Okuda, . Okimoto, Y. Tomioka, K. Oikawa, T. Kamiyama und Y. Tokura *Phys. Rev. B* **65**, 144404 (2002)
- [62] S. Kikkawa, T. Yamaguchi, A. Irisawa, M. Takahashi, F. Kanamaru, H. Yoshioka und M. Motoyama *Journal of solid state chemistry* **122**, 22-26 (1994)

- [63] B. G. Kim, Y. S. Hor und S. W. Cheong *Appl. Phys. Lett.* **79**, 388 (2001)
- [64] Patentschrift DE 196 80 845 C1; Erfinder: H. Kinder (PCT-Anmeldung 1996)
- [65] Patentschrift DE 102 48 962 B4; Erfinder: K. Numssen, H. Kinder (Anmeldung 2002)
- [66] Ch. Kittel *Einführung in die Festkörperphysik*, 12. Aufl. R. Oldenbourg Verlag München Wien (1999)
- [67] S. A. Kivelson, D. S. Rokhsar und J. P. Sethna *Phys. Rev. B* **35**, 8865 (1987)
- [68] S. Kleefisch Dissertation Universität zu Köln (2000)
- [69] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada und K. Terakura *Phys. Rev. B* **59**, 11159 (1999)
- [70] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura und Y. Tokura *Nature* **395** (1998)
- [71] D. C. Koningsberger und R. Prins *X-Ray Absorption* JOHN WILEY & SONS (1988)
- [72] G. Kotliar und J. Liu *Phys. Rev. B* **38**, 5142 (1988)
- [73] Y. Krockenberger, J. Kurian, A. Winkler, A. Tsukada, M. Naito und L. Alff *Phys. Rev. B* **77**, 060505(R) (2008)
- [74] Y. Krockenberger, K. Mogare, M. Reehuis, M. Tovar, M. Jansen, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, F. Bultmark, A. Delin, F. Wilhelm, A. Rogalev, A. Winkler und L. Alff *Phys. Rev. B* **75**, 020404 (R) (2007)
- [75] Y. Krockenberger Ph. D. Thesis Technische Universität Darmstadt (2006)
- [76] P. A. Lee, N. Nagaosa und X.-G. Wen *Rev. Mod. Phys.* **78**, 1 (2006)
- [77] R. Lenk und W. Gellert *Fachlexikon ABC Physik* Verlag Harri Deutsch (1982)
- [78] F. London und H. London *Proc. Roy. Soc.* **A149**, 71 (1935)
- [79] K. H. Lütken Dissertation Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig (2004)
- [80] K. H. Lütken, A. Suter, E. Morenzoni, T. Proschka, A. Winkler, Y. Krockenberger, A. Tsukada, M. Naito, T. Gutberlet, J. Stahn, H.-H. Klauss und L. Alff Poster *Swiss Workshop on Materials with Novel Electronic Properties* (2007)
- [81] P. Majewski, S. Geprägs, A. Boger, M. Opel, A. Erb, R. Groß, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, A. Delin, F. Wilhelm, A. Rogalev und L. Alff *Phys. Rev. B* **72**, 132402 (2005)
- [82] P. Majewski, S. Geprägs, O. Saganas, M. Opel, R. Gross, F. Wilhelm, A. Rogalev und L. Alff *Appl. Phys. Lett.* **87**, 202503 (2005)
- [83] H. Matsui, K. Terashima, T. Sato, T. Takahashi, M. Fujita und K. Yamada *Phys. Rev. Lett.* **95**, 017003 (2005)
- [84] L. F. Mattheiss *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1028 (1987)

- [85] J. M. Michalik, J. M. De Teresa, J. Blasco, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra, Cz. Kapusta und U. Zeitler *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 506206 (2007)
- [86] D. Mikhailova, N. Narayanan, D. Trost, H. Ehrenberg, C. Ritter und H. Fuess *to be published* (2008)
- [87] P. Monthoux, A. V. Balatsky und D. Pines *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3448-51 (1991)
- [88] N. F. Mott *Proc. Phys. Soc. London, Ser. A* **57**, 160 (1945)
- [89] H. Müller-Buschbaum und W. Wollschläger *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **414**, 76 80 (1975)
- [90] M. Naito, H. Sato und H. Yamamoto *Physica C* **293**, 36 (1997)
- [91] M. Naito und M. Hepp *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 485 (2000)
- [92] M. Naito und H. Sato *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2257 (1995)
- [93] N. Narayanan Diplomarbeit Technische Universität Darmstadt (2007)
- [94] J. Navarro, C. Frontera, L. Balcells, B. Martinez und J. Fontcuberta *Phys. Rev. B* **64**, 092411 (2001)
- [95] J. B. Nelson und D. P. Riley *Proc. Phys. Soc. (London)* **57**, 160 (1945)
- [96] W. Nolting *Grundkurs Theoretische Physik, Band 3 Elektrodynamik, 5. Auflage* Vieweg Verlag (2000)
- [97] W. Nolting *Grundkurs Theoretische Physik, Band 7 Viel-Teilchen-Theorie* Vieweg Verlag (1991)
- [98] K. Oikawa, T. Kamiyama, H. Kato und Y. Tokura *J. Phys. Soc. Japan* **72**, 1411 (2003)
- [99] H. Kamerlingh-Onnes *Comm. Leiden* **122b u. 124c** (1911)
- [100] <http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/AOs/3d/equations.html> (2007)
- [101] H. Oyanagi, N. L. Saini, A. Tsukada, and M. Naito *Journal of Superconductivity* **18**, 731 (2006)
- [102] H. Oyanagi, Y. Yokohama, H. Yamaguchi, Y. Kuwahara, T. Katayama und Y. Nishihara *Phys. Rev. B* **42**, 10136 (1990)
- [103] C. Panagopoulos und T Xiang *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2336 (1998)
- [104] R. Peierls *Proc. Phys. Soc. London, Ser. A* **49**, 72 (1937)
- [105] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, T. Graf, M. S. Brandt, J. Simon, T. Walther, W. Mader, D. Topwal, D. D. Sarma, und R. Gross *Phys. Rev. B* **68**, 144431 (2003)
- [106] W. E. Pickett *Rev. Mod. Phys.* **61**, 433 (1989)
- [107] A. E. Pifer, T. Brown und K. R. Kenadall *Nucl. Instr. Meth.* **135**, 39 (1976)
- [108] D. Pines *Phys. Rev.* **109**, 280 (1958)

- [109] W. Prellier, V. Smoliyaninova, A. Biswas, C. Galley, R.L. Greene, K. Ramesha und J. Gopalakrishnan *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 965 (2000)
- [110] R. Prozorov und R. W. Gianetta *Supercond. Sci. Technol.* **19**, R41 (2006)
- [111] N. Rammeh, K. G. Bramnik, H. Ehrenberg, H. Fuess und A. Cheikh-Rouhou *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **278**, 14 (2004)
- [112] J. J. Rehr, S. I. Zabriniski, und R. C. Albers *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3397 (1992)
- [113] P. Richard, G. Riou, I. Hetel, S. Jandl, M. Poirier und P. Fournier *Phys. Rev. B* **70**, 064513 (2004)
- [114] R. Wu, D. Wang und A. J. Freeman *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3581 (1993)
- [115] S. Sachdev *Rev. Mod. Phys.* **75**, 913 (2003)
- [116] N. L. Saini, A. Lanzara, M. Messori, T. Rossetti, A. Bianconi, H. Oyanagi, H. Yamaguchi, K. Oka und T. Ito *Physica C* **251**, 383 (1995)
- [117] N. L. Saini, H. Oyanagi, V. Scagnoli, T. Ito, K. Oka und A. Bianconi *Journal of the Physical Society of Japan* **72**, 829 (2003)
- [118] N. L. Saini, H. Oyanagi, Z. Wu und A. Bianconi *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 439 (2002)
- [119] D. D. Sarma, P. Mahadevan, T. Saha-Dasgupta, S. Ray und A. Gumar *Phys. Rev. Lett* **85**, 2549 (2000)
- [120] A. Sawa, M. Kawasaki, H. Takagi und Y. Tokura *Phys. Rev. B* **66**, 014531 (2002)
- [121] W. Günther und R. Schöllhorn *Physica C* **203**, 115-120 (1992)
- [122] F. Schwabl *Quantenmechanik, 5. Auflage* Springer Verlag (1998)
- [123] F. Schwabl *Quantenmechanik für Fortgeschrittene, 4. Auflage* Springer Verlag (2005)
- [124] D. Serrate, J. M. De Teresa und M. R. Ibarra *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 023201 (2007)
- [125] R. D. Shannon *Acta Crystallographica* **A32**, 751 (1976)
- [126] M. Sikora, Cz. Kapusta, M. Borowiec, J. J. Oates, V. Prochazka, D. Rybicki, D. Zajak, J. M. De Teresa, C. Marquina und M. R. Ibarra *Appl. Phys. Lett.* **89**, 062509 (2006)
- [127] A. Singh und H. Gosh *Phys. Rev. B* **65**, 134414 (2002)
- [128] A. Snezhko, R. Prozorov, D. D. Lawrie, R. W. Gianetta, J. Gauthier, J. Renaud und P. Fournier *Phys. Rev. Lett.* **92**, 157005 (2004)
- [129] H. Stöcker *Taschenbuch der Physik, 3. Auflage* Verlag Harri Deutsch (1998)
- [130] M. D. Sturge *Phys. Rev.* **140**, A880 (1975)
- [131] K. Suzuki, K. Kishio, T. Hasegawa und K. Kitazawa *Physica C* **166**, 357 (1990)
- [132] M. Suzuki, S. Kubo, K. I. Ishiguro und K. Haruna *Phys. Rev. B* **50**, 9434 (1994)

- [133] E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida und K. Kato *Physica C* **165**, 1197 (1990)
- [134] M. Takemoto, H. Ikawa, N. Ohashi, T. Ohya, T. Tsurumi, O. Fukunaga, J. Tanaka and A. Watanabe *Physica C* **302**, 151 (1998)
- [135] H. Tasaki und M. Kohmoto *Phys. Rev. B* **42**, 2547 (1990)
- [136] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette und G. van der Laan *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992)
- [137] M. Tinkham *Introduction to Superconductivity - 2nd ed.* Dover Publications, Inc. New York (2004)
- [138] Y. Tokura und N. Nagaosa *Science* **288**, 462 (2000)
- [139] C. C. Tsuei, A. Gupta und G. Koren *Physica C* **161**, 415 (1989)
- [140] A. Tsukada, Y. Krockenberger, H. Yamamoto und N. Naito *Physica C* accepted 8 December 2003 (2004)
- [141] A. Tsukada, M. Naito und H. Yamamoto *Physica C* **463**, 64-67 (2007)
- [142] A. Tsukada Ph. D. Thesis Tokyo University of Science, Department of Physics (2002)
- [143] T. Uefuji, K. Kurahashi, M. Fujita, M. Matsuda und K. Yamada *Physica C* **378**, 273 (2002)
- [144] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana und A. Delin *Appl. Phys. Lett.* **86**, 032513 (2005)
- [145] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana und A. Delin *J. of Phys.: Conf. Series* **29**, 50 (2006)
- [146] W. Westerburg, O. Lang, C. Ritter, C. Felsner, W. Tremel und G. Jakob *Solid State Commun.* **122**, 201 (2002)
- [147] F. Wilhelm, P. Pouloupoulos, H. Wende, A. Scherz, K. Baberschke, M. Angelakeris, N. K. Flevaris und A. Rogalev *Phys. Rev. Lett.* **87**, 107202 (2001)
- [148] A. Winkler Diplomarbeit Technische Universität München (2004)
- [149] J. Wong, R. P. Messmer, D. H. Maylotte und F. W. Lytle *Phys. Rev. B* **30**, 5596 (1984)
- [150] H. Wu *Phys. Rev. B* **64**, 125126 (2001)
- [151] T. Yamada, K. Kinoshita and Shibata *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L168 (1994)
- [152] W. Yu, B. Liang, P. Li, S. Fujino, T. Murakami, I. Takeuchi und R. L. Greene *Phys. Rev. B* **75**, 020503 (2007)
- [153] F. C. Zhang, C. Gros, T. M. Rice und H. Shiba *Supercond. Sci. Technol.* **1**, 36 (1988)
- [154] Y. T. Zhu und A. Manthiram *Physica C* **224**, 256 (1994)

Lebenslauf

Name: Andreas WINKLER

- geboren in Rheinfelden (Baden) am 29.08.1977
- Mutter: Christiane Winkler
Vater: Alfred Winkler
- Besuch des Georg Büchner Gymnasiums in Rheinfelden (Baden) von 1988 - 1997
- Abitur 1997
- Zivildienst beim DRK in Rheinfelden von 1997 - 1998
- Studium der Physik an der Technischen Universität München von 1998 - 2004
- Abschluss als Diplom-Physiker: Dezember 2004 (Titel der Diplomarbeit: „Tunnelspektroskopie an elektron-dotierten Hochtemperatursupraleitern“)
- Beschäftigung als Doktorand der Technischen Universität Darmstadt: Juni 2005 - Januar 2008

Ich versichere, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig angefertigt und die benutzten Quellen und Hilfsmittel angegeben habe.

Andreas Winkler

Erding, den 17.12.2008